

Рецензент д-р хим. наук В. В. Бондарь

Садаков Г. А.

С14 Гальванопластика. — М.: Машиностроение, 1987,
288 с., ил.

(В пер.): 1 р. 40 к.

Книга посвящена технологии и использованию гальванопластики в машиностроении, электротехнике и других отраслях. Приведены сведения о материалах (металлы, неметаллы) для изготовления форм, основных конструкциях форм, технологических особенностях их применения, способах модифицирования поверхности формы (очистка, нанесение разделительного или электропроводящего слоев). Рассмотрены особенности осаждения толстых слоев никеля, кобальта, меди и сплавов на их основе, их структура и свойства. Отражены методы технического контроля некоторых основных характеристик и параметров форм, копий, изделий и электролитов. Приведены сведения о технологическом оборудовании цехов и участков гальванопластики, примеры промышленного применения гальванопластики.

Для инженерно-технических работников машиностроительных заводов, специальных конструкторско-технологических бюро, научно-исследовательских институтов.

С 2704070000-281
038 (01)-87 281-87

ББК 34.663

© Издательство «Машиностроение», 1987.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Гальванопластика известна около 150 лет, но широко использовать в промышленности ее начали в 1950—1960 гг. В первый период ее применение ограничивалось производством гальваностереотипов, скульптурных портретов, барельефов. Внедрение технологии гальванопластики в крупных промышленных масштабах характерно для второго периода ее развития (производство грампластинок и волноводов, форм для литья и прессования, сеток и фольги, труб и специальных сопел, печатных плат, предметов искусства и сложных конструкций).

С помощью гальванопластики можно с большей точностью, чем любым другим способом, воспроизводить предметы до мельчайших подробностей. Появляется возможность изготавливать предметы столь сложных форм, что производство их другими способами либо невозможно, либо дорогостояще. Гальванопластику применяют для изготовления изделий с уникальной детали (формы) большими сериями. С формы, которая может быть весьма дорогой, получают определенное число копий. Копии, в свою очередь, могут служить для получения новых форм (это увеличивает темп производства). Потребности производства определили интерес к изготовлению изделий из металлов и сплавов со специальными свойствами, которые в ряде случаев можно получить только гальванопластикой.

Гальванопластику, возможности которой пока раскрыты не полностью, следует считать технологией будущего. Современный уровень гальванопластики определяется достижениями материаловедения, физической химии, электрохимии, а также совершенствованием технологического оборудования.

Специальные термины в гальванопластике. Форма — специально разработанный, сконструированный и изготовленный образец для снятия копии с него с использованием технологии гальванопластики.

Копия — заготовка, полученная электролитическим осаждением металла на поверхности формы и отделенная от нее; в дальнейшем, после механической обработки, копию используют в качестве изделия, инструмента или как их составную часть.

Замок — технологическое соединение копии с формой, препятствующее их разделению в процессе электрохимического наращивания.

Затяжка — нанесение первичного слоя металла толщиной 10—20 мкм на форму без использования экранирующих приспособлений.

Сложная форма — форма, состоящая из нескольких частей и собираемая перед каждым использованием.

Сложная копия — копия, состоящая из нескольких частей (узлов), используемая как одно целое и в некоторых случаях разбираемая после использования.

Сквозной питтинг — сквозная полость в электроосажденном слое металла.

Дендрит — местные наросты по краям или с тыльной стороны копии.

Интенсивное наращивание — электроосаждение толстых слоев металла при высокой плотности тока.

Инициирование начала осаждения металлов («контактирование») — прикосновение алюминиевым стержнем к изделию в начале процесса химического осаждения никеля, кобальта.

Разделительный слой — слой на поверхности, препятствующий «срастанию» копии с формой.

Электропроводный слой — слой материала, обеспечивающий электрическую проводимость поверхности неметаллической формы.

Разъем — операция отделения копии от формы.

Граница разъема — граница между формой и копией.

Экран — приспособление для защиты выступающих или периферийных частей формы от нарастания слоя металла чрезмерной толщины или образования дендритов.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

BT	— выход по току;
PC	— рассеивающая способность;
i_k и i_a	— плотность катодного и анодного тока;
t_a , t_p	— температура электролита, раствора;
t	— температура;
σ_b	— предел прочности при растяжении;
$\sigma_{0.2}$	— предел текучести;
δ	— относительное удлинение;
HV	— твердость;
E	— модуль продольной упругости;
P	— износ;
σ	— напряжения, возникающие в осадке, покрытии;
d	— плотность;
α	— температурный коэффициент линейного расширения;
c	— удельная теплоемкость;
λ	— теплопроводность;
ρ	— удельное электрическое сопротивление;
H_c	— коэрцитивная сила;
B_m	— магнитная индукция;
$B_r/(B_m - H)$	— прямоугольность петли гистерезиса;
V_H	— объем водорода;
Ra	— параметр шероховатости;
Π	— пористость;
n	— число перегибов при деформации;
D	— коэффициент диффузии;
γ	— поверхностное натяжение;
κ	— удельная электрическая проводимость;
h	— толщина покрытия, слоя, пленки;
τ	— время;
a , b , c	— параметры кристаллической решетки;
D_0	— размер зерна.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

Гальванопластика наряду с гальваностегией входит в состав гальванотехники (рис. 1).

Общие разделы гальваностегии и гальванопластики имеют различия, заключающиеся в реализации и требованиях осуществления технологии. На современном этапе развития гальванотехники больше внимания очистке электролитов уделяют в гальванопластике из-за необходимости наращивать слои металлов с одинаковыми свойствами по толщине.

Гальваностегия изучает технологию нанесения покрытий на изделие, их защитно-декоративные и функциональные свойства, структуру. Гальванопластика изучает технологию наращивания копий и способы их отделения от формы, эксплуатационные свойства толстых слоев металлов и сплавов, их структуру.

В ряде отраслей промышленности (например, производство грампластинок, сеток, фольги, волноводов) гальванопластика является основным звеном в производственном цикле, и ее использование в различных отраслях будет в дальнейшем расширяться. В связи с этим необходимо углубление знаний о предмете и месте этой технологии в прикладной электрохимии.

При разработке проблем гальванопластики пользуются сведениями по конструированию форм; материаловедению при проектировании и изготовлении форм и копий; вакуумному напылению; химическому и механическому нанесению электропроводных слоев; кинетике образования и строению окисных, солевых разделительных слоев; адгезии на границе раздела двух твердых фаз; органическим электропроводным материалам для форм и разделительных слоев; электролитическому осаждению металлов и сплавов и их свойствам в тонких и толстых слоях; технологической оснастке гальванических процессов и оборудованию. Применение этих сведений на практике в целесообразной последовательности позволяет получать с различных форм (предметов) металлические (в будущем, возможно, и неметаллические) копии, которые являются инструментами или готовыми изделиями и которые либо невозможно изготовить традиционными методами, либо на это затрачивается много непроизводительного труда.

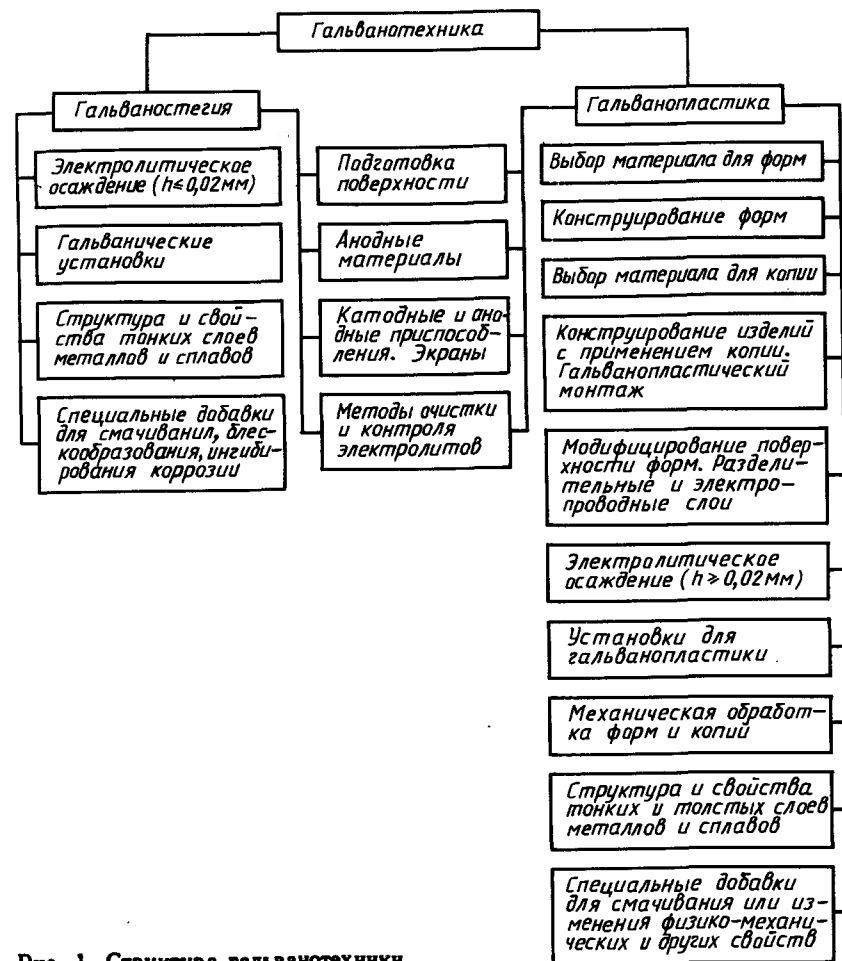


Рис. 1. Структура гальванотехники

Как и любая область знаний, гальванопластика основана на ряде специальных законов или принципов, которые можно сформулировать следующим образом [40].

1. Выбор материалов для изготовления форм с учетом современного уровня материаловедения, технической или экономической целесообразности использования, а также следующих требований к физическим, химическим и механическим свойствам: независимо от природы материала формы ее поверхность должна быть электропроводной (на поверхность непроводников наносят электропроводный слой);

по теплофизическим свойствам (коэффициенты объемного и линейного расширения, температура плавления, теплопровод-

ность, теплоемкость, теплостойкость, морозостойкость) материалы выбирают так, чтобы изготовленные из них формы не разрушались и не искажались при воздействии температуры в процессе механической и химической обработки; значение температурного коэффициента объемного расширения учитывают при определении размеров готового предмета или инструмента для облегчения отделения копии от формы;

физико-механические свойства (плотность, предел прочности, предел текучести, относительное удлинение, модуль упругости, относительное сужение, ударная вязкость, твердость и т. д.) должны быть в таких пределах, чтобы материал допускал механическую обработку и выдерживал эксплуатационные нагрузки;

физико-химические свойства (коррозионная стойкость, степень травления, скорость образования окисных пленок, адгезия окисла к поверхности металла, адгезия проводящего слоя к поверхности непроводника, водородное растрескивание, вспучивание, предел коррозионной выносливости, пассивность металлов, взаимодействие с растворами и электролитами и т. д.) должны быть такими, чтобы материал формы выдерживал агрессивное воздействие растворов, не подвергался коррозионному разрушению и не взаимодействовал с материалом копии;

особые свойства материала для форм (оптические, магнитные, параметры шероховатости, способность к наводороживанию, температуру плавления, электрические, диэлектрические и др.) следует учитывать, так как в некоторых случаях они могут иметь решающее значение (например, температура плавления для расплавляемых форм);

структура материала не должна изменяться под действием условий технологического процесса.

2. Конструирование форм. Конструкция формы, неразборной или составленной из нескольких частей, должна обеспечивать: отсутствие механического зацепления между формой и копией после наращивания последней, отсутствие острых углов, наличие мест для электрических контактов, многократное использование формы, отсутствие заклинивания между формой и копией при их разъеме, возможность применения одного из способов (механического, вакуумного, сжатым воздухом, расклинивающего эффекта, термоудара) отделения копии от формы без их повреждения. Для форм однократного использования (расплавляемых, растворимых) необходимо обеспечивать отсутствие острых углов и предусматривать места для электрических контактов.

3. Модифицирование поверхности форм. На границе раздела форма — копия должны быть обеспечены требуемые силы сцепления между формой и копией, позволяющие разделять их; с этой целью на поверхность формы наносят разделительный слой, физико-химические свойства которого зависят от свойств материала формы, копии и растворов (электролитов).

Электропроводные слои наносят на поверхность неметаллических форм вакуумным напылением, химическим осаждением, напылением расплавленных металлов, восстановлением окислов, разложением металлоорганических соединений в газовой фазе.

4. Электролитическое осаждение. Материалы для изготовления копий (готовых изделий или инструментов) выбирают с учетом современного уровня электрохимии, технической и экономической целесообразности и требований к физическим, химическим и механическим свойствам. В процессе электролитического осаждения материалы для копий должны сохранять электрическую проводимость (или каталитическую активность при химическом восстановлении металла), не искажать форму и легко отделяться от нее, допускать механическую обработку и выдерживать требуемые эксплуатационные нагрузки, не разрушаться в агрессивной среде, в которой будут эксплуатироваться, не изменять свою структуру.

На физические, физико-механические и химические свойства осадков существенно влияют концентрация компонентов и примесей, плотность тока, температура электролита, степень перемешивания и качество анодных материалов. При электролитическом осаждении следует выполнять следующие условия.

При наращивании металлических копий плотность тока следует увеличивать ступенчато; максимальные значения ограничены физико-химическими свойствами электролитов, электрохимическими параметрами кинетики восстановления металлов и требуемыми свойствами осаждаемого металла; в некоторых случаях используют наложение переменного тока.

Напряжения в наращиваемых слоях должны быть такими, чтобы размеры копии не изменялись во время наращивания и копия легко отделялась от формы без повреждения последней.

Составы электролитов и условия электролиза для электроформования копий из металлов и сплавов необходимо подбирать с учетом возникающих напряжений σ , зависящих от конфигурации поверхности формы. Так, на плоскую форму следует наращивать металлическую копию с $\sigma = (-5) \dots (-2)$ МПа, на вогнутую форму (например, внутреннюю поверхность полого цилиндра, полого полушария) — копию с $\sigma = 0 \dots (+150)$ МПа, на выпуклую форму (например, наружную поверхность цилиндра, полушария) — копию с $\sigma = 0 \dots (-50)$ МПа.

5. Конструкцию изделия (инструмента и т. д.), основной рабочей частью которого является копия, выбирают в зависимости от эксплуатационных требований (малая масса, магнитные, электрические, физико-механические, оптические, теплофизические, коррозионные свойства). Изделие может представлять собой монолитную копию или копию из нескольких частей; копию с формой, выполненные как единое целое либо из нескольких узлов, частей или деталей, изготовленных с применением копий. Специальным видом конструирования изделий является гальванопластический монтаж, предусматривающий изготовление изделий или инстру-

ментов электрохимическим сращиванием отдельных деталей (частей), вращиванием в металлические слои металлических или неметаллических деталей (а также микро- и макрочастиц) или регулированием толщины слоя металла на заданном участке, когда это невозможно выполнить другими методами. При наращивании, а затем и использовании копий в конструкциях следует учитывать неоднородность структуры и сплошности отложения металла в углублениях и выступах, имеющих острые углы.

6. Технологическое оборудование и оснастку конструируют специально для каждого изделия или инструмента; при этом обеспечивают интенсивное ведение процесса и тщательную очистку электролитов.

ГЛАВА 2

ФОРМЫ (МАТЕРИАЛЫ И КОНСТРУИРОВАНИЕ)

Выбор материала для изготовления формы — важный этап в технологии гальванопластики; при этом следует руководствоваться принципом 1 (см. с. 7). Этот этап определяет последующую технологию изготовления готового изделия, его части или инструмента.

В технологии гальванопластики материалы для форм классифицируют по одному из свойств: расплавляемые, растворяемые, разрушаемые, эластичные, постоянные (неразрушаемые), комбинированные (из различных материалов). Естественно, эта классификация не универсальна.

Перед выбором материала для формы следует продумать конструкцию изделия или инструмента, которые необходимо изготовить, наметить этапы технологического процесса, изготовить технологическую оснастку. Так, металлические неразрушаемые формы предусматривают одну технологическую последовательность, а расплавляемые, растворяемые — другую.

При выборе материала для формы следует учитывать возможность трех вариантов:

форма будет использована для серийного изготовления копий;

форма уникальная, разового применения и будет изготовлена в одном экземпляре;

форму будут изготавливать серийно.

Это может серьезно отразиться на разработке процесса гальванопластики.

В гальванопластике крупными сериями изготавливают фольгу, сетки, пресс-формы для прессования или литья пластмасс, гальваностереотипы, бесшовные трубы, волноводы, печатные платы и др. Даже в этих крупносерийных производствах на разных этапах развития использовали формы из разнообразных по природе материалов.

Проиллюстрируем это на примере промышленности, выпускающей грампластинки, после того, как стали применять плоский носитель записи звука. Для изготовления уникальных форм для записи звука применяли следующие материалы: цинковый диск со слоем воска на поверхности; восковый диск; алюминиевый диск со слоем нитроцеллюлозы на поверхности; диск из корро-

зионно-стойкой стали со слоем электролитически осажденной блестящей меди.

Промышленный выпуск грампластинок налажен чуть больше 80 лет назад; на протяжении этого времени для улучшения качества звучания пластинок и повышения производительности труда материал для изготовления форм меняли 4 раза. В настоящее время для записи и воспроизведения звука используют лазерную технику. Это потребовало изменения материала формы — применения специального оптического стекла.

Анализируя современный уровень гальванопластики, следует заметить, что многие известные материалы применяли или применяют в гальванопластике в качестве форм. В гальванопластике, использующей достижения материаловедения, используют и новые материалы.

Ниже перечислены металлические и неметаллические материалы (далеко не все), которые можно использовать для изготовления форм, указаны их физико-химические, физико-механические, электрические и другие свойства.

Более подробные сведения о свойствах материалов приведены в специальных справочниках. Сведения о конкретных материалах и конструкциях форм можно найти в работах, посвященных проблемам гальванопластики [7, 9—12, 23, 24, 31, 37, 64, 76, 78]. Одновременно с кратким рассмотрением свойств материала будет описан пример конструирования формы.

Выбор материала определяет конструкцию формы согласно принципу 2 (см. с. 8).

Ниже будет рассмотрено конструирование разборных и неразборных форм многократного и разового использования (одновременно описаны конструкция подвески и технология монтажа формы в подвеску с учетом мест для электрического контакта). Обязательное требование (для постоянных форм) — отсутствие механического зацепления между формой и копией, а также острых углов и глубоких впадин.

По внешней конфигурации формы могут быть весьма разнообразны, но в основе лежат известные геометрические фигуры: плоская форма (круг, квадрат, многоугольники, эллипс, сектор, сегмент и т. д.) и объемная форма (куб, параллелепипед, цилиндр, призма и конус усеченные и неусеченные, шар, сфера, шаровой сектор, шаровой сегмент, шаровой слой, тела вращения эллипса, параболы, гиперболы и т. д.).

На практике указанные геометрические фигуры или их различные сочетания образуют геометрическую поверхность форм. Возможно сочетание шара с цилиндром, пирамидой, конусом; плоской фигуры с параллелепипедом, цилиндром, конусом и др. Проектируя форму, предусматривают место электрического контакта; точность подгонки одной фигуры к другой определяется зазором не более 0,02 мм. Большой зазор заполняют припоем или замазкой с 10—50 % порошка графита или металла. Для получе-

Таблица 1

Химический состав и свойства легкоплавких эвтектических сплавов

Химический состав, %					Температура плавления, °C	d , г/см ³	ρ , мкОм·м	σ , МПа	HV, МПа
Sn	Pb	Cd	Bi	In					
91,1	—	8,9	—	—	199	—	—	75	14,0
61,9	38,1	—	—	—	183	8,54	0,14	52	12,6
49,8	32,0	18,2	—	—	145	7,96	0,12	67	15,3
18,8	31,2	—	50,0	—	96	9,96	0,50	49	8,6
12,0	18,0	—	49,0	21,0	57,8	8,31	—	63	14,0
12,5	25,0	12,5	50,0	—	—	8,30	—	51	8,6
8,3	17,3	5,3	50,0	19,1	47,2	8,95	—	38	12,0

Примечание. Сплав, содержащий 12,5 % Sn, — сплав Вуда.

ния копии с поверхности цилиндра, параллелепипеда необходимо предусмотреть уклоны по отношению к осевой линии (в каждом случае определяемые экспериментально и составляющие 10—100 мкм на 1 дм длины).

Для изготовления форм применяют различные способы: литье (металл, воск, гипс); механическую обработку — токарную, слесарную, резьбу, тиснение, гравирование и пр. (металл, дерево, воск, пластмасса); фотохимическое изготовление (металл, стекло, ситалл, пластмасса). Поверхности изготавливают с соответствующим параметром шероховатости; если необходимо, выполняют полирование и шлифование. Форма имеет технологические припуски (площадки), как правило, размером от нескольких до десятков миллиметров; припуски удаляют с копии при механической обработке.

Рассмотрим формы из металлов; последовательность изложения соответствует возрастанию температуры плавления — от легкоплавких к тугоплавким металлам.

В табл. 1 приведены сведения о сплавах, плавящихся при температуре 47—199 °C. Формы из этих материалов часто применяют в гальванопластике. Свинец, олово и сплавы на их основе (табл. 2) используют для изготовления расплавляемых и постоянных форм, для упрочнения пропайкой слабых мест копии (углов).

Из легкоплавких сплавов изготавливают коронки [10]. Форму зуба отливают из легкоплавкого сплава, наращивают копию, обволакивают пластмассой; расплавляют форму, механически обрабатывают копию и получают готовое изделие — коронку (рис. 2).

С использованием форм из легкоплавких сплавов можно получать легкие и прочные изделия в виде сот с полыми стенками (рис. 3). Размеры сот и их глубину можно определить по экспериментальным данным, которые будут рассмотрены при конструи-

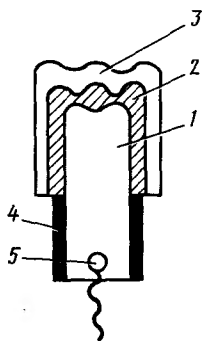


Рис. 2. Пример использования формы из легкоплавкого сплава для изготовления коронки зуба с пластмассовой облицовкой:

1 — форма; 2 — электроосажденная копия (коронка из никеля); 3 — пластмасса; 4 — слой изоляции (лак); 5 — контакт

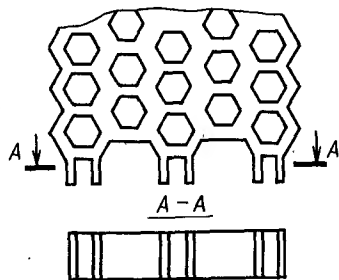


Рис. 3. Сотовое изделие, полученное с использованием выплавляемой формы

ровании постоянных стальных форм. Можно применить эмпирическое соотношение геометрических размеров сот: $n \times n \times 3n$, где $n \times n$ — площадь сечения; $3n$ — глубина отверстия; $n = 1, 2, 3, \dots$. Форму выплавляют в бане с силиконовым маслом. После выплавки на стенках копии остается часть сплава, которую удаляют горячим воздухом. Для того чтобы копия не смачивалась сплавом, на поверхность легкоплавких сплавов на основе свинца и висмута наносят сульфидные, хроматные и окисные (анодная обработка) пленки.

В форму при отливке включают металлические части (гальванопластический монтаж), которые после удаления материала формы составляют единое целое с наросшей копией.

Медные электроды — инструмент для электроэрозионной обработки металлов — изготавливают с использованием форм из оловянного сплава. После наращивания меди сплав выплавляют в ванне с силиконовым маслом и используют для отливки форм.

Цинк, кадмий и их сплавы можно применять для расплавляемых или постоянных форм (табл. 3). Известно изготовление расплавляемой формы из сплава ЦАМ-4 (состав, %: $Zn \approx 80$, $Mg \approx 2$, $Cu \approx 1$, $Al \approx 17$.) Подобное назначение имеют также алюминий и его сплавы (табл. 4); нередко формы растворяют в 20 %-ном растворе гидроксида натрия или 15 %-ном растворе соляной кислоты. В практической гальванопластике применены алюминий АД1 и сплав Д16. Сплав $Zn-Al-Cu$ (ЦАМ-4) применяют для литья полых форм, которые затем растворяют в 1 %-ном растворе HCl , для заливки тыльной стороны копии и крепления ее к подкладной плите [7, 11]. Формы из алюминия и его сплавов с медью изготавливают механическим способом, а формы из сплавов алюминия с кремнием (силумин) — литьем. Для наращивания сильфонов диаметром 26—30 мм и высотой 40 мм применена полая форма из сплава Д16, которую вытравляют 15 %-ной HCl (рис. 4). Толщина стенки алюминиевой полых формы 1—2 мм.

Алюминиевые формы можно использовать при изготовлении панелей солнечных антенн [9].

Таблица 2

Физические и физико-механические свойства свинца, олова и сплавов на их основе

Марка	d , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	λ , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкг/мм ³	σ_a , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ, МПа	E , ГПа	Усадка при кристаллизации, %
Свинец СО	11,3	327	28	0,129	34,7	0,21	15—18	5—10	60—70	90—100	38—42	15—18	3,5
Олово: белое (В)	7,3	232	23	0,223	65,7	0,11	15—17	12	40—70	75—100	49—53	4,15—5,5	2,7
серое (А)	5,8			0,206		3,00							
ПОС-40	9,3	235	—	—	—	0,17	38	—	44	78,8	101	—	—
ПСр3	11,3	305	—	—	—	0,20	32	—	45	82,0	95	—	—

* В интервале температур 20—100 °C.

Таблица 3

Физические и физико-механические свойства цинка, кадмия и сплавов на их основе

Металл	d , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	λ , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкг/мм ³	σ_a , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ, ГПа	E , ГПа	Усадка при кристаллизации, %
Цинк	7,13	419	39 *	0,38	113	0,059	64	10	20	50	0,20	53,0	7,26
Сплав ЦАМ-4	6,60	390—500	27,4 **	0,418	113	0,063	287	—	7	—	0,82	—	1,17
Кадмий	8,62	321	29,8 **	—	92	0,068	72	—	50	—	0,21—0,23	50,9—52,4	—

* В интервале температур 20—250 °C.
** В интервале температур 20—100 °C.

Плоские изделия небольших размеров (цифры, буквы, микросхемы, сетки и пр.) изготавливают на плоских алюминиевых формах. Изделия наращивают из электролитов меднения. Силу сцепления регулируют изменением толщины окисной пленки, получаемой анодированием. Изделия снимают с поверхности при помощи липких лент. Формы из алюминия используют для «многогранных» резбовых алмазных кругов [11, 12].

Магний и его сплавы (табл. 5) в гальванопластике, по-видимому, можно использовать, как алюминий и его сплавы, в качестве расплавляемых, растворимых и неразрушаемых форм.

Медь и ее сплавы (табл. 6) применяют в гальванопластике после нанесения на поверхность форм никеля и хрома; часто на поверхности форм выполняют ячейки в виде углублений, которые заполняют полимерным материалом. Латунь, бронза хорошо обрабатываются на станках. В технологии изготовления грампластинок используют форму из легированной стали со слоем толщиной 0,1 мм электролитически осажденной блестящей меди ($HV \approx 2$ ГПа). С поверхности меди многократно снимают никелевые копии, которые наращивают в сульфаминовокислых электролитах.

Перфорированные гильзы (текстильные сетки), используемые при крашении тканей, наращивают на медных цилиндрических формах [10]. На поверхности выполняют углубления (точечным растром) и заполняют их, например, фенольно-эпоксидным лаком ФЛ 559, отверждаемым при температуре 180 °С в течение 90 мин. Затем поверхность полируют и готовят к нанесению слоя хрома толщиной 0,08 мм; снова наносят лак и полируют. Неметаллический материал в углублениях удерживается и предохраняется от выкрашивания кромками слоя хрома (рис. 5). Для облегчения снятия копий диаметры оснований цилиндрической формы должны различаться на 0,05—0,20 мм. При использовании меди для изготовления формы не было затруднений при нанесении углублений и отделении копии от формы, так как температурные

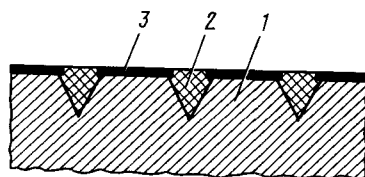


Рис. 5. Схема заполнения углублений на поверхности формы неметаллическим материалом:
1 — медная форма; 2 — неметаллический материал; 3 — слой хрома

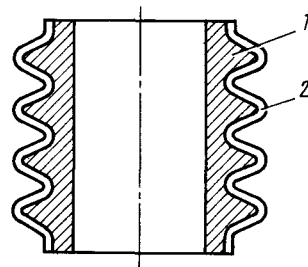
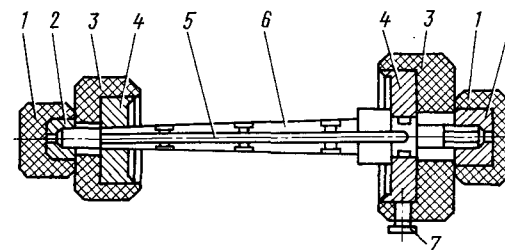


Рис. 4. Алюминиевая форма для изготовления сальфонов:
1 — форма из сплава Д16; 2 — напороженный слой

Рис. 6. Сборная форма для изготовления переходника поляризованного аттенюатора:

1 — колпачки из диэлектрика; 2 — прижимные гайки; 3 — обоймы из диэлектрика; 4 — оправки, формирующие фланцы; 5 — тонкая пластинка, формирующая паз в канале волновода; 6 — половина центральной оправки; 7 — винт для крепления контакта



коэффициенты линейного расширения меди и никеля существенно различаются.

На латунные формы наращивали копии из сплава Ni—Co толщиной 5 мм, которые в дальнейшем служили основной частью пресс-форм, применяемых в технологии прессования пластмассовых червяков [10]. Латунную форму вывинчивали из копии.

Формы из благородных и драгоценных металлов редко применяют в гальванопластике из-за их высокой стоимости (табл. 7). Произведения искусства (барельефы, медали и др.) используют в качестве формы в редких случаях, когда необходимо их размножить или нужна копия, полностью идентичная оригиналу.

Формы из коррозионно-стойких и хромистых сталей часто используют в гальванопластике; это — неразрушаемые постоянные формы (табл. 8). Следует обратить внимание на сплав 36Н с минимальным коэффициентом линейного расширения. В гальванопластике применяют стали 12Х18Н9, 12Х18Н9Т, 10Х14АГ15, 20Х13, Х12, 9ХС, 30Х13, 40Х13, Ст3, 45. На поверхность форм из углеродистых сталей наносят слой хрома или никеля. Хорошо зарекомендовали себя формы из никеля и его сплавов (инвар, ковар и др.).

Коррозионно-стойкие, хромистые стали нашли применение в промышленной технологии изготовления волноводов [20]. На рис. 6 показана сборная форма для изготовления переходника поляризованного аттенюатора многократного использования. Рисунок дает представление о схеме сборки формы и способе использования экранов из пластмассы. На форме имеются переходы с острыми углами. В этих местах при электроосаждении формируются тонкие неоднородные слои металла (рис. 7), которые после наращивания копии необходимо пропаявать. Для образования сплошной прочной структуры углы закругляют под радиусом около 0,5—1,0 мм (рис. 7).

В технологии гальванопластики используют формы с глубокими щелями и впадинами [10].

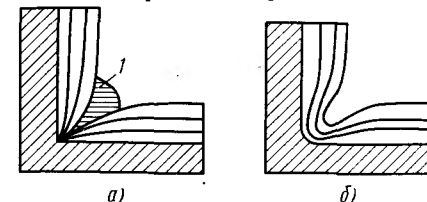


Рис. 7. Схемы распределения слоев электроосажденного металла в остром (а) и закругленном (б) углах (1 — припой)

Физические, физико-механические и химические свойства алюминия и его сплавов

Марка	d , г/см ³	$t_{пл}$, °C	c , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкОм·м	σ_B , ГПа	$\sigma_{0,2}$, ГПа
АД1	2,7	660	0,93	238	2,655	0,14	0,10
Д16	2,78	638	1,92	121	0,073	0,44	0,29
АМг2	2,7	652	0,89 *	142	0,050	0,19	0,08
АК4	2,87	—	0,83 *	171	0,050	0,39—0,43	0,32—0,36
АЛ27	2,6	—	($t = 100$ °C) 0,92 *	86	0,080	0,35	0,18
АЛ4	2,7	—	($t = 100$ °C) 0,75	146	0,047	0,24	0,20
АЛ7	2,8	—	0,83	($t = 25$ °C) 175	0,043	0,23	0,16
А1	2,7	—	0,89	($t = 25$ °C) 129 ($t = 30$ °C)	0,052	0,21	0,18

* В интервале температур 20—100 °C.

** База 5·10⁸ циклов.

Физические, физико-механические и химические свойства магния и сплавов на его основе

Марка	d , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	c , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкОм·м
Мг96	1,74	650	26,1	0,97	157	4,46
МА8	1,78	650	23,7	($t = 0$) 1,05	134	0,051
Мл2	1,80	628	26,0	1,05	134	67
Мл12	1,81	630	26,2	0,96	134	6,7

* База испытаний 10⁷ циклов.

Физические и физико-механические свойства меди и ее сплавов

Марка	d , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	c , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкОм·м
М0	8,9	1083	—	0,38	392	0,018
Л68	8,6	938	19,0	0,39	113	0,072
ЛЖМц59—1—1	8,5	890	22,0	—	101	—
ЛК80—3Л	8,5	900	17,0	—	84	0,200
БрОЦ 10—2	8,5—8,8	—	18,3	—	55	0,155
БрАЖН 10—4—4	8,2	1082	17,1	—	50	0,101
БрКН1—3	8,6	1084	18,0	0,42	84	0,046
БрМц	8,6	1047	—	—	109	0,197
БрБ2	8,2	955	16,5—17,5	0,42	84	0,068—
БрХ0,5	8,9	1084	17,0	—	335	0,100 0,020

* В интервале температур 20—100 °C.

Таблица 4

δ , %	ψ , %	E , ГПа	HV , ГПа	σ_{-1} , МПа	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	Коррозионная стойкость
6	60	71	0,32	50 **	23,5	Отличная
18	—	71	0,45	120	23,8	Пониженная
23	64	71	—	—	22,0	Отличная
10	20—25	72	1,2	135	21,8	Пониженная
15	—	—	0,75	60	24,5	Отличная
3	—	—	0,70	75	21,7	Хорошая
3	—	—	—	40	23,0	Пониженная
1	—	—	0,65	75	18,1	Удовлетворительная

Таблица 5

σ_B , ГПа	$\sigma_{0,2}$, ГПа	δ , %	ψ , %	HV , ГПа	σ_{-1} , МПа	E , ГПа	Коррозионная стойкость
0,20	0,09	11,5	12,5	0,40	50—63	45	Низкая
0,21	0,11	8,0	—	0,55	—	41	Высокая
0,10	0,03	10,0	6,0	0,35	55	—	
0,24	0,14	5,0	7,0	0,70	—	—	

Таблица 6

σ_B , ГПа	$\sigma_{0,2}$, ГПа	δ , %	ψ , %	HV , ГПа	E , ГПа
0,20—0,24	0,07—0,15	45—55	65—75	0,40—0,50	115
0,66	0,52	3	—	1,50	115
0,70	—	10	—	1,60	106
0,25—0,30	0,12—0,20	20	—	1,05	—
0,25—0,45	0,16—0,18	10—55	10—14	0,75—0,90	100
0,77	0,60	9	11	2,25	130
0,40—0,45	—	12	—	1,50—2,00	—
0,50—0,60	0,15	30	—	1,50—1,70	105
0,9—1,1	0,22—0,55	1—2	—	1,50—3,50	132—142
0,45—0,50	0,40	11	—	1,30—1,40	—

Таблица 7

Физические и физико-механические свойства благородных металлов и сплавов

Металл, сплав	d , г/см ³	$t_{пл}$, °C	c , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	ρ , мкОм·м	σ_B , ГПа	δ , %	HV, ГПа	E , МПа
Ag	10,49	961	0,250	42	19,7	1,59	0,30	5	—	80
Au	19,32	1064	0,130	310	14,2	2,35	0,35	5	—	75
Pd	12,02	1551	0,245	71	11,1	10,8	0,32	4	—	120
Pt	21,45	1769	0,132	71	9,1	10,6	0,40	3	—	175
Pt—Ni (92—8)	—	—	—	—	—	29	0,60	28	1,90	—
Pd—Cu (85—15)	—	—	—	—	—	8	0,40	38	0,90	—
Au—Ni (95—5)	—	—	—	—	—	18	0,45	24	1,15	—

* В интервале температур 0—100 °C.

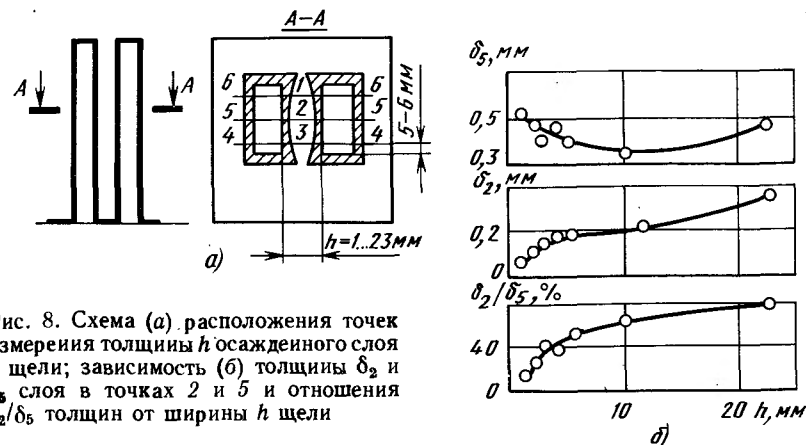
При наращивании толстых слоев меди на таких формах по мере увеличения ширины щели толщина слоя металла в ней возрастает, а начиная с толщины 4 мм, мало меняется. При ширине щели 3—4 мм толщина слоя металла на внутренней поверхности составляет около 40 % толщины наружного слоя металла (рис. 8). При ширине щели 0,5—1,0 мм происходит ее зарастание с образованием в точке 2 слоя металла толщиной 0,07—0,08 мм. Колебания толщины слоя в точках 1, 2, 3 и точках 4, 5, 6 по всей длине составили соответственно 18—20 и 18—34 %. Исследовали

Таблица 8

Физические и физико-механические свойства сталей

Марка	d , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	c , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкОм·м	σ_B , ГПа
30X	7,8	13,4	0,46	46	—	0,90
33XC	7,7	11,7	—	36,8	—	0,72—1,0
12X18H9T	7,9	16,0	0,50	16,7	—	0,50
09X22H6T	—	—	—	—	—	0,65
36H	8,0	1,5	—	11,3	0,75—0,80	0,45—0,50

Марка	σ_T , ГПа	δ , %	ψ , %	HV, ГПа	σ_{-1} , ГПа	E , ГПа
30X	0,70	12	45	1,80—2,10	0,37	218,3
33XC	0,35—0,80	12—17	40—50	1,8—2,5	—	223,0
12X18H9T	0,20	40	55	1,3—1,8	—	200,0
09X22H6T	0,35	20	50	1,7—2,3	—	—
36H	0,28—0,30	35—45	55—70	—	—	150,0

Рис. 8. Схема (а) расположения точек измерения толщины h осадочного слоя в щели; зависимость (б) толщины δ_2 и δ_5 слоя в точках 2 и 5 и отношения δ_2/δ_5 толщин от ширины h щели

также распределение металла в пазах глубиной до 5 мм и шириной 1—10 мм. При ширине паза более 2 мм сплошность металла в углах щели удовлетворительная.

Формы из коррозионно-стойкой стали или титана в виде полых цилиндров используют для непрерывного наращивания фольги и сеток. Края формы изолируют хорошо подогнанными экранами, например из органического стекла. При медленном вращении формы с ее поверхности снимают фольгу или сетку.

В качестве формы использовано стальное днище электролизной ванны для изготовления копии зеркала антенно-фидерного устройства [10]. Часто формы изготавливают из титана и его сплавов. Они хорошо обрабатываются механическим путем и имеют естественный разделительный окисный слой на поверхности (табл. 9).

В табл. 10 приведены некоторые свойства тугоплавких не содержащих кислорода соединений, которые можно использовать для

Таблица 9

Физические, физико-механические и химические свойства титана и его сплавов

Сплав	d , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	c , Дж/(г·°C)	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкОм·м	σ_B , ГПа	$\sigma_{0,2}$, ГПа	δ , %	E , ГПа
BT1-0	4,505	8,3	0,54	15,3	—	0,40—0,50	0,332	20—30	112,1
OT4-0	4,55	8,0	—	9,6	—	0,83	0,718	14,3	110,0
BT9	4,48	8,3	0,50	7,1	0,61	1,05	—	9,0	—

Примечание. Скорость коррозии 0,127 мм/год.

Таблица 10

Физические и физико-механические свойства тугоплавких бескислородных соединений

Соединение	d , г/см ³	$t_{пл}$, °C	C_p , Дж/(г·°C)	ρ , мкОм·м	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	E , ГПа	HV, ГПа
TiB ₂	4,52	2980	54,5	0,20	8,1	—	27,4
W ₂ B ₅	13,10	2370	—	0,43	—	790	—
MoB ₅	7,48	2200	128,7	0,18	—	680	—
TiC	4,92	3150	33,6	0,60	9,6	—	29,0
Mo ₂ C	9,18	2685	—	0,71	9,8	—	15,0
WC	15,63	2975	35,6	0,19	5,8	—	21,0
TiN	5,44	3025	37,1	0,24	9,5	61,6	20,0
Mo ₂ N	8,40	600 *	—	0,20	6,2	—	6,3
TiSi ₂	4,13	1540	53,9	0,18	10,5	—	—
MoSi ₂	6,24	2030	58,5	0,22	8,3	—	—
WSi ₂	9,25	2165	—	0,13	7,4	—	—

* Температура разложения.

изготовления абразивного инструмента, а также постоянных форм при наращивании из расплавов.

Поверхность ртути в металлическом сосуде при вращении принимала форму параболоида; на поверхность наливали эпоксидную смолу, которую после отверждения использовали в качестве формы [9].

Неметаллические материалы для изготовления форм применяют так же часто, как и металлические. Из агар-агара и желатина изготавливают комбинированные формы. Материал наносят на поверхность основы (металл, стекло) из растворов, затем на поверхности создают необходимый рельеф или рисунок, высушивают, напыляют медь или никель. Наращивают первичный слой в кислом электролите меднения или никелирования; устанавливают экран и продолжают интенсивное осаждение слоя металла необходимой толщины. При стеклянной основе затруднение вызывают размещение и монтаж контактов. Контакт из фольги располагают на технологических площадках.

Поверхность, например, деревянной формы модифицируют твердыми и полутвердыми битумами с температурой размягчения соответственно 60—90 и 25—50 °C. На поверхность битума наносят электропроводный слой порошка металла или графита. Копию отделяют от формы после расплавления битума.

С использованием выплавляемых форм из восковых сплавов (табл. 11) в гальванопластике решают сложные проблемы создания уникальных изделий [23]. Поверхность форм из воска рекомендуется покрывать лаком перед химической металлизацией. Восковые формы применяют в художественной гальванопластике, а ранее их использовали для записи звука в производстве грампластинок. Усадку восковых композиций следует учитывать при

проектировании. Предпочтение отдают нехрупким и нелипким восковым сплавам с минимальной текучестью, способностью хорошо сохранять заданную форму и не коробиться при хранении.

Известно [9] применение форм из воска для изготовления пустотелых турбинных лопаток с отверстиями для охлаждения. Поверхность воска металлизировали. На форме предусматривали участки, не подлежащие заращиванию, или металлические вставки вращивали в копию (гальванопластический монтаж).

Восковые сплавы являются хорошим материалом для изготовления отпечатков барельефов, медалей, с которых необходимо изготовить точную копию. Восковую форму графитируют или металлизуют напылением, при этом очень важно обеспечить контакт с электропроводным слоем вокруг изделия. Восковые сплавы можно использовать для выполнения каналов (охлаждение, нагревание) в монолитных изделиях, изготовленных методом гальванопластики.

Формы из композиций на основе каучуков (табл. 12) позволяют решать уникальные задачи. В некоторых случаях формы наполняют, например, воском, жидкостью или воздухом. Если выпустить воздух, то форму легко отделить от копии за счет деформации; в свободном состоянии форма принимает первоначальный вид.

В работе [10] описано применение композиции КЛСЕ на основе органосилоксанов ($\delta \approx 80\%$, $E \approx 50$ МПа; $\alpha \approx 22 \cdot 10^{-6}$ 1/°C; усадка 0,1—0,2 %). С использованием этих форм изготавливают цифропечатающие механизмы для вычислительных машин, цилиндры для шелкотрафаретной печати, косозубые шестерни с малым (до 30°) углом наклона, цилиндрические преобразователи угла в код. На рис. 9 показаны эластичная форма и изделие «косозубое колесо» (стрелки соответствуют направлению извлечения эластич-

Таблица 11

Состав восковых сплавов, %

Воск пчелиный	Скипидар	Графит	Парафин	Церезин	Капифоль
75	20	5	—	—	—
80	2	8	10	—	—
80	5	5	—	10	—
70	4	16	10	—	—
50	—	—	—	—	50
40	5	15	10	30	—
37	42	21	—	—	—
38	—	6	—	56	—
20	20	40	—	—	20
20 *	—	—	30	—	50

* Безусадочный сплав.

Физические и механические свойства резины из различных каучуков (саженатолненные вулканизаторы стандартных смесей)

Каучук	d^* , г/см ³	t_x , °C	Набухание в смеси бензина с бензо- лом (3 : 1) за 24 ч, %	ρ , Ом·см	Разрушающее напряжение при растяже- нии, МПа, при температуре, °C		Сопротивление раз- рыву, Н/см	Напряжение при удлинении 300 %, МПа	Удлинение при разрыве, % при температуре, °C		Эластичность по отскоку, %, при тем- пературе, °C		
					20	100			относительное		20	100	
									оста- точ- ное	20			
Изопреновый (СКИ-3)	0,91— 0,92	—70	200— 250	10^{15} — 10^{16}	31,5	20,0	1000— 1150	3,5	710—880	750—850	28	55	
Бутадиеновый (СКД)	0,91— 0,93	До —110	—	10^{14} — 10^{15}	17,5	10,0	1000— 1350	4,0	600—700	750—950	25—40	72	
Бутадиен-стироль- ный (СКМС-30)	0,94	—49	—	$7 \cdot 10^{14}$	27,0— 32,0	10,0— 10,5	550—650	9,0— 10,0	550—650	350—360	12—15	40—42	52
Бутадиен-нитриль- ный (СКН-40)	0,99	—23	20	—	30,0— 33,0	10,0— 13,0	570—650	12,0— 13,0	600—700	300—400	20—30	15—20	—
Хлоропrenoвый (наирит)	1,23	—34	80	—	20,0— 26,5	7,0— 10,0	600—900	15,0	600—750	300	12	30—40	68
Силоксановый (СКТ)	1,7— 2,0	—74	180	$3 \cdot 10^{15}$	3,5— 8,0	3,0— 8,0	150—200	2,0— 3,0	360	200—300	4	45—50	54
Полисульфидный (тикол Д)	1,3— 1,4	—40	2,4	$1,6 \cdot 10^{15}$	3,8— 4,2	—	40—50	—	250—430	—	40—80	20	15
Этиленпропилено- вый (СКЭП)	0,86— 0,87	—45	—	10^{16}	23,0— 25,0	10,0	550	9,0— 12,0	550—650	350—500	6—8	53	56
Уретановый (СКУ)	1,21— 1,25	—30	—	—	25,0— 35,0	15,0— 16,0	300—600	12,5— 30,0	500—585	300—600	1—20	25—40	45—70

Примечание. t_x — температура хрупкости.

* Значения для сырого каучука.

Примечание. t_x — температура хрупкости.

* Значения для сырого каучука.

ной формы). Эластичные формы можно изготавливать из композиций на основе каучуков, сополимеров поливинилхлорида и поливинилхлорида с винилацетатом.

В табл. 13 указаны свойства некоторых пластмасс. Преимущество пластмассовых форм — высокая коррозионная стойкость, возможность механической обработки, а в некоторых случаях хорошая растворимость в органических растворителях, низкая температура плавления, низкая температура размягчения и т. д. Известно применение следующих полимерных материалов [9, 23, 24, 76]: эпоксидных смол (усадка 0,2 %), поливинилхлорида, акрилатов, полиэтилена, сополимера дивинила, полиметилметакрилатов (органическое стекло), полистирола, целлулоида, эластичных композиций на основе поливинилхлорида, искусственной кожи, стиракрила. Следует учитывать, что процесс отверждения стиракрила (например, марки Т) происходит с выделением теплоты, поэтому заливку в форму, смазанную силиконовым маслом или 3 %-ным раствором полиизобутилена в бензине, следует выполнять небольшими порциями стиракрила. Для увеличения проводимости, механической прочности, уменьшения усадки эпоксидные составы наполняют порошками железа, меди, алюминия (до 75 %). Форму для заливки эпоксидной смолы также смазывают, как и при работе со стиракрилом. Форму из полистирола, уложенную на деревянный шаблон [76], используют для изготовления полусферической никелевой диафрагмы диаметром 1,5 мм и толщиной 0,13 мм.

Рефлекторы, параболоиды, эллипсоиды, призмы изготавливают в формах из эпоксидных смол. Так, эпоксидную форму для параболоидов снимают со стеклянного оригинала, на поверхность которого наносят разделительный слой, состоящий из меди и окиси кремния.

На формах из органического стекла наращивают рабочие поверхности пресс-форм, которые используют для изготовления изделий из пластмасс [7]. Некоторые детали механизма часов изготавливают с применением форм из органического стекла [10].

Натуральные материалы (кожа, хлопчатобумажные и шерстяные ткани) служат образцами (формами) для оформления футляров, циферблатов часов.

Пластмассовую форму можно получить литьем, прессованием, выточить на токарном станке. В некоторых случаях форму удаляют после нагревания пластмассы.

К преимуществам древесины (табл. 14) относятся: высокое сопротивление ударным и вибрационным нагрузкам, высокие теплоизоляционные свойства, малый температурный коэффициент линейного расширения, хорошая сопротивляемость действию кис-

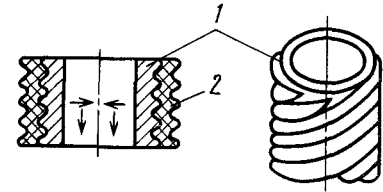


Рис. 9. Эластичная форма для изготовления косозубого колеса:
1 — форма; 2 — колесо

Физические и физико-механические свойства некоторых пластмасс

Таблица 13

Пластмасса	d , г/см ³	Разрушающее напряжение, МПа		δ , %	Предел текучести, МПа	c , Дж/(г·°C)	$T_{\text{стек.}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	α , °/°C	ρ , Ом·см	η , МПа	Среды для травления; растворитель
		при растяжении	при изгибе									
Полиэтилен	0,95—0,96	220—300	20—35	300—800	22—27	1,88—2,10	—	120—125	Выше 125	10^{17}	45—58	Бензин, бензол, хлороформ, CCl_4
Полипропилен	0,90—0,91	25—40	—	200—800	25—35	1,92	150	160—170	—	10^{16} — 10^{17}	60—65	Хлорсульфоновая кислота, HCl
Поливинилхлорид	—	45—70	100—120	10—50	50—55	1,04—1,46	70—90	—	—	10^{14} — 10^{16}	100—160	HNO_3 , бензин, дихлорэтан
Стеклопласты	1,71—1,80	5—9	240—300	—	—	1,00—1,59	280	—	150—180	10^{15} — 10^{16}	400—450	—
Полистирол	1,05—1,07	22—23	50—60	15—25	—	—	75—90	160—220	—	10^{15} — 10^{16}	—	CS_2 , хлоруглероды
Фторопласт-4	—	14—35	18,8	250—500	—	1,04	110	327	—	10^{17} — 10^{18}	30—40	—
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	—	65	90,0—119,5	2,5	—	1,25	90—95	—	90	—	210	—
Эпоксидные полимеры	—	40—50	90—130	—	—	—	65	—	—	10^{14} — 10^{15}	200—220	Тетрахлорэтан

* Температура разложения.

Таблица 14

Физические и физико-механические свойства древесины

Древесина	d , г/см ³	Коэффициент усушки в направлении, %		Напряжение, МПа			Сопротивление ударному изгибу, МПа	Модуль упругости при статическом изгибе $E \cdot 10^9$, МПа	Твердость, МПа	
		радиальном	тангенциальном	при сжатии вдоль волокон	при статическом изгибе	при скалывании вдоль волокон			торцовая	боковая
Сосна	0,52	0,18	0,32	43,0	83,0	7,0	0,021	10,3	25,5	20,0
Дуб	0,71	0,17	0,27	51,0	94,0	8,0	0,034	8,5	57,0	47,5
Ель	0,4	0,14	0,24	40,5	78,5	6,5	0,018	7,9	21,0	12,0
Береза	0,65	0,27	0,32	47,0	92,5	10,0	0,041	10,2	39,0	31,5

Примечание. Предел прочности при растяжении, МПа: для клееной фанеры — вдоль волокон 79,0, поперек волокон 67,5; для прессованной древесины — вдоль волокон 121,5, поперек волокон 17,0, под углом 45° — 258,0.

лот и газов, легкая обрабатываемость и др. Недостатки древесины: изменение свойств во времени, различие механических свойств в продольном и поперечном направлениях, гигроскопичность (вызывающая изменение массы, размеров и формы древесины), легкая возгораемость, подверженность гниению и поражению насекомыми. Поверхность деревянных форм пропитывают воском (при нагревании), битумом, олифой или покрывают нитролаком, клеями БФ-2, БФ-4, БФ-6. Электропроводный слой создают нанесением порошка графита или металла; можно применять химическое восстановление металла.

Форма с токопроводящей оснасткой может быть выполнена из металла, древесины, пластмассы (рис. 10). Она состоит из двух частей, соединяемых болтами-стяжками. Технологические контактные площадки расположены по углам формы, анод — по осевой линии полости формы.

Металлы, поверхность которых покрыта эмалями, также можно использовать для изготовления форм. Эмаль — это легкоплавкое стекло, обычно непрозрачное, окрашенное, которое тонким слоем напыляют на металлическое изделие для защиты его от коррозии.

Покровные эмали для стали имеют следующие свойства: $d =$

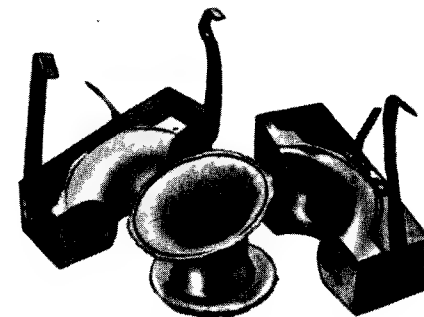


Рис. 10. Форма для ярачивания и полостное изделие

Свойства графита и углеграфитовых материалов

Материал	d , г/см ³	σ , ГПа, при			E , ГПа	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	ρ , мкОм·м
		изгибе	сжатия	растяжения			
Композиция: коксовая	1,39—1,81	1,0—5,0	4—20	2,5—10	3,5—12	0,5—5,0	6,5—25
графитовая	1,52—1,62	0,5—1,0	2—4	1,2—2,5	6—9,5	0,2—0,4	11—14
сажевая	1,60—1,80	1,2—2,0	5—11	2—5	3,4—8,5	5,0—6,0	30—80
Электроды угольные	1,90—2,05	0,7—2,0	1,7—2,2	0,3—0,8	—	—	40—60
Электроды графитированные	2,20—2,24	1,5—2,8	1,6—2,3	0,5—1,0	—	—	8—13
Графит ГЭ	1,45	—	1,5	—	—	—	8—20
Графитопласт АТМ *	1,80—1,85	1,5—2,0	7—10	2—3	—	—	70—150
Графитовые ленты	0,90—1,20	1,0—1,8	1,8—7	—	1,0—1,5	—	8—12
Стеклоуглерод	1,40—1,50	—	—	5,0—10	—	1,8—2,2	30—50

* Пластмасса на основе формальдегидной новолачной смолы с мелкодисперсным искусственным графитом в качестве наполнителя; нестойка в растворе NaOH.

Таблица 16

Свойства стекол

Стекло	d , г/см ³	E , ГПа	HV, ГПа	$\alpha \cdot 10^7$, 1/°C	c , Дж/(г·°C)	ρ , мкОм·м	Показатель преломления
Кварцевое оптическое прозрачное	2,20	74,5	12,0	5	0,89	$1 \cdot 10^{17}$	1,4584
Электровакuumное боросиликатное	2,29	65,7	7,1	49	0,84	—	—
Листовое техническое щелочно-силикатное	2,50	68,0	6,2	89	0,86	$1,5 \cdot 10^{12}$	1,52—1,53
Химически стойкое многоциркониевое	2,36	72,0	7,2	33	0,83	—	—
Термостойкое алюмосиликатное малощелочное	2,54	62,0	9,1	50	0,84	$4,5 \cdot 10^{13}$	—
Оптическое (тяжелый свинцовый флинт)	5,97	—	4,0	93	0,41	—	1,30—2,036

$= 2,5 \dots 2,6$ г/см³; $\sigma_{сж} = 0,8 \dots 1,0$ ГПа; $\sigma_v = 0,04 \dots 0,09$ ГПа; $E = 50 \dots 70$ ГПа; HV — 4,5 ... 6,5 ГПа; $c = 0,41 \dots 1,05$ Дж/(кг·°C); $\varphi = 6,5 \dots 9,0$ Ом·см (при температуре 200 °C). Известны покровные эмали для алюминия, золота, серебра, меди.

Из графита и углеграфитовых материалов (табл. 15) изготовляют неразрушаемые формы, которые могут выдержать очень высокую температуру, имеют естественный разделительный слой на границе раздела форма—копия, допускают наращивание изделий в расплавах. При давлении 9,8 МПа удельное электрическое сопротивление порошков графита составляет 110—250 мкОм·м; кристалла 0,42 мкОм·м; графит имеет положительный температурный коэффициент расширения. Электроосаждение из расплавов вольфрама, молибдена выполняют на графитовые формы; таким способом изготовляют тигли, трубы, змеевики, различные сопла [3, 9]. Графит удаляют механической обработкой.

В гальванопластике применяют силикатные материалы (стекла) для изготовления форм (табл. 16), предназначенных для производства концентраторов диаметром 150—490 мм (Набулин Ф. Х.), сферических зеркал диаметром до 1,5 м. В последнем случае электропроводный слой создавали химическим серебрением; при наращивании использовали аноды, по форме идентичные зеркалам. Ситаллы (табл. 17) — относительно новые материалы; они имеют поликристаллическую структуру с очень мелкими (0,01—1 мкм), равномерно распределенными по объему кристалликами, сросшимися или соединенными тонкими прослойками остаточного стекла.

Формы из стеклокристаллических материалов используют для изготовления мелкоструктурных сеток, применяемых в техноло-

Таблица 17

Свойства ситаллов

Ситалл	d , г/см ³	c , Дж/(г·°C)	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	Теплостойкость °C
Литневый	2,47	0,75	12	635
Шлакоситаллы	2,50—2,60	—	65—70	200—250
Фотоситаллы	2,39—2,46	0,87	100—104	—

$\sigma_{изг}$, ГПа	$\sigma_{сж}$, ГПа	E , ГПа	HV , ГПа	ρ , мкОм·м
0,10 0,09—0,13 14—25,2	0,65 ≤0,50 —	72,0 — 70—95	8,30 — 5,81	3,6·10 ¹³ — 6·10 ¹⁴

Таблица 18

Свойства керамических материалов

Керамика	d , г/см ³	c , Дж/(г·°C)	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	$\sigma_{сж}$, ГПа
Титаносодержащая	3,9	0,86	8,4	3,0
Высокоглиноземистая (твердый фарфор)	2,30—2,35	—	4,5—5,2	—
Магнезиальная (стеатит)	2,6—2,7	—	5,5—6,4	0,5—1,0

$\sigma_{в}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, ГПа	E , ГПа	ρ , Ом·м	Открытая пористость, %
0,26 0,034	0,152 0,06—0,09	382 —	10 ¹¹ —10 ¹² 10 ¹² —10 ¹³	— —
0,06—0,07	0,14—0,15	—	10·10 ¹² —50·10 ¹¹	0—0,1

гии производства узлов мишеней запоминающих электронно-лучевых трубок. Так, на поверхностях плоских форм размерами 150×150 и 325×325 мм имеются линии, полученные гравированием в двух взаимно перпендикулярных направлениях с шагом 50; 80 и 130 мкм [10]. Электропроводный растр получен металлизацией окисноиридиевой пленкой или втиранием напыленного палладия в выгравированные линии. Разброс сеток по толщине превышает 1,3 % при использовании экрана специальной конструкции.

Керамические материалы (табл. 18) мало применяют для изготовления форм. Из минеральных вяжущих веществ для изготовления форм распространен гипс (табл. 19). Его поверхность покрывают воском или битумом, а в некоторых случаях олифой, лаками. Из гипса выполняют отпечатки с форм-изделий. Для исключения прилипания гипса поверхность изделий покрывают графитом или смазывают лаком. Гипс используют для изготовления разрушаемых форм.

В работе [9] приведен пример получения форм с использованием расплавов эвтектической смеси солей. После охлаждения на поверхности формы наносят водонепроницаемое покрытие, после наращивания копии форму растворяют в воде.

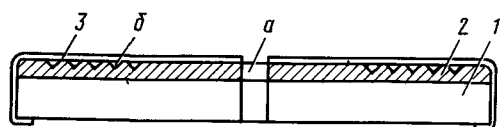


Рис. 11. Диск со звуковыми канавками:

1 — алюминиевый диск; 2 — слой нитроцеллюлозы; 3 — электропроводный слой серебра; а — отверстие для крепления диска на катодное место; б — звуковая канавка

Материалы, описанные в этом разделе, в самых различных сочетаниях могут быть использованы для получения сложных комбинированных форм. Примером такой формы может служить применяемый в производстве грампластинок диск (рис. 11). Он

Таблица 19

Свойства минеральных вяжущих материалов и бетонов

Материал	d , кг/м ³	Содержание воды (для получения нормальной густоты), %	Время, ч		Предел прочности при сжатии, МПа	Пористость, %	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	Деформация при усадке, мм/м
			до начала схватывания	до конца схватывания				
Гипс формовочный	2320—2800	35—45	0,1	0,17	20—40	50—60	—	—
Гипс высокообжиговый	—	28—32	0,5	24	5—20	20—30	—	—
Портландцемент	3100—3150	21—27	0,75	12	30—50	5—10	—	0,30
Шлакопортландцемент	2800—3000	25—28	45	12	20—40	—	—	—
Бетон тяжелый (обычный)	1800—2500	—	—	—	5—80	5—10	8,2	0,1—0,15
Бетон легкий на пористых заполнителях	500—1800	—	—	—	3—40	20	8—10	0,35—0,50

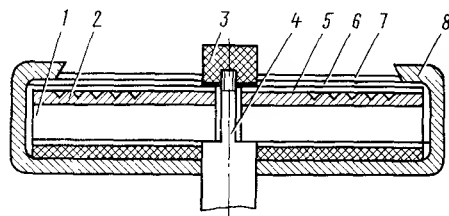


Рис. 12. Плоская комбинированная форма, смонтированная на подвеске:
1 — алюминиевый диск; 2 — слой нитроцеллюлозы; 3 — гайка пластмассовая; 4 — вал с токопроводом; 5 — электропроводный слой серебра; 6 — первичный слой металла (затяжка); 7 — слой металла, полученный при ионном наращивании; 8 — кольцо из резины, надетое после затяжки

представляет собой алюминиевый диск ($Ra \approx 1$ мкм) диаметром ≈ 350 мм и толщиной 0,5 мм, покрытый слоем нитроцеллюлозы толщиной 0,10—0,15 мм; в центре имеется отверстие диаметром 8 мм. На форму наносят электропроводный слой серебра (0,1 мкм) химическим методом. Серебро образует контакт с алюминиевой частью формы по ее торцам и тыльной стороне. Определенный интерес представляет сборка металлизированной формы на катодном «месте» (рис. 12). Контакт формы с подвеской обеспечивают прижатием пластмассовой гайкой 3 с металлической шайбой. Экранирующее кольцо защищает края от обрастания дендритами, образования «замка» и является дополнительным элементом жесткости системы.

ГЛАВА 3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФОРМ

В зависимости от природы материала формы (металл, неметалл) и характера загрязнений выполняют различные этапы подготовки поверхности: травление, обезжиривание, декапирование, нанесение разделительного или электропроводного слоев, промывание водой и т. д. После этих операций изменяется характер поверхности по сравнению с исходной, т. е. происходит ее модифицирование.

3.1. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ФОРМ

Перед нанесением разделительного (металлические формы) или электропроводного (неметаллические формы) слоев поверхности форм необходимо тщательно очистить.

Для металлических форм применяют два способа обезжиривания — химический и электрохимический.

При химическом обезжиривании используют органические, щелочные растворы, водные моющие составы. К органическим растворителям относятся бензин Б-70, АИ-93, трихлорэтилен, перхлорэтилен или трифтортрихлорэтан (хладон 113); бензин Б-70 и трихлорэтилен применяют, например, в производстве грампластинок.

Рекомендуется [21] ряд моющих средств, например 2—3 %-ный раствор препарата МЛ-51. Состав МЛ-51 (%): углекислый натрий 44; триполифосфат ($Na_3P_3O_{10}$) 34,5; жидкое стекло 20; смачиватель (ДБ) 1,5. Используют известь, замешанную на водном аммиачном растворе до сметанообразного состояния. Поверхность обрабатывают до полного смачивания водой, тщательно промывают, затем форму помещают в ванну.

Весьма эффективно катодное электрохимическое обезжиривание, например в электролите следующего состава (г/л): гидроксид натрия 20, тринатрийфосфат 20, углекислый натрий 20 ($t_s = 40 \dots 60^\circ C$; $i_k = 2,5$ А/дм²; $\tau = 1 \dots 2$ мин). После электрохимического обезжиривания изделие промывают водой, декапируют 5 %-ным раствором серной кислоты и наносят разделительный слой, например, в растворе двуххромовокислого калия. Медь декапируют в 5 %-ной HNO_3 ; никель — в 5 %-ной HCl или 20 %-ной H_2SO_4 .

Материал	Изолирующий материал	Среда	Метод нанесения и сушки изоляции	Метод снятия изоляции
Мастика	Натуральный воск 37,5—65 %, парафин 12,5—25 %, канфоль 50—10 %	Кислая, щелочная (t до 35 °C)	Шпатель, кистью, окунанием в один-два слоя (температура состава 80—90°, сушка на воздухе)	Основную часть мастики снимают погружением в кипящую воду, оставшуюся часть — в моющем растворе ТМС-31 (50—80 г/л) при температуре 70—80 °C в течение 0,5—1 мин
Пленка	Перхлорвиниловые материалы (ХВ): грунтовки, эмали, лаки	Кислая, слабо щелочная (t до 35 °C)	Распылением или окунанием с промежуточной сушкой каждого слоя в течение 10—20 мин при температуре 40—55 °C	Погружением в воду при температуре 80—90 °C
	Клей БФ-4 (растворитель — этиловый спирт)	Кислая, щелочная	Кистью	Остатки изоляции можно удалить в растворителе
	Нитроклей АК-20 (растворитель — ацетон)	Кислая (t до 98 °C)		
	Лак эпоксидный Э-4100 (растворитель — ацетон), клей резиновый	Кислая, щелочная	—	—
Накладка	Винилпласт,лексиглас,полиэтилен, хлорвинил	Кислая (t до 100 °C)	Вставить в полость, отверстие, защитить поверхность и т. д.	Вручную

Важный этап подготовки поверхности формы — изоляция тех ее частей, на которых не будет осажаться металл. Для этой цели используют разнообразные материалы (табл. 20) [21].

К подготовке поверхности формы можно отнести нанесение на поверхность из алюминиевых и цинковых сплавов меди из цианистого электролита, на поверхность медных форм — никеля, на поверхность медных, никелевых и стальных форм — хрома. Эти операции проводят с различными целями: на сплавы алюминия и цинка осаждают металлические покрытия для защиты их от коррозии и упрочнения поверхности; никель и хром наносят для создания естественного разделительного слоя, гарантирующего отделение копии от формы.

Перед нанесением проводящего слоя поверхность пластмасс обезжиривают. Для этого лучше использовать моющие растворы или аммиачную пасту на основе венской извести. Обезжиренную поверхность неметаллических материалов подвергают травлению в растворах (табл. 21).

Поверхность ряда неметаллических форм перед металлизацией модифицируют: восковые формы покрывают лаком, деревянные — лаком, олифой или клеем типа БФ, гипсовые — пропитывают воском либо покрывают олифой, лаком или клеем БФ.

Т а б л и ц а 21

Растворы и режимы травления неметаллических материалов

Материал	Номер раствора	Состав раствора	Время травления, мин
Акриловые смолы	1	75 г/л CrO_3 ; 240 г/л H_2SO_4 ; 15 г/л $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$; 100 мл H_2SO_4 ; 50 мл H_2O 3 г/л таниновой кислоты 350 г/л NaOH	1—2
	2		
	3		
	4		1440
Пластмасса фенолформальдегидная	5	3—4 %-ный раствор гидрохинона, катехина или пирогаллола	—
Целлюлоза	1; 2	9 л H_2SO_4 ; 4,5 л HNO_3 ; 4,5 л HCl ; 4,5 л H_2O ; промывка и нейтрализация 5—10 %-ный раствор NaOH 10 %-ный раствор ацетона 495 г хинона; 2830 г H_2O	—
	6		—
	7		1—10
	8		—
	9		—
Керамика	10	49 г/л CrO_3 ; 10 % (по объему) H_2SO_4 ; 10 % (по объему) HF	1
Эпоксидные смолы	1; 2	—	—
Стекло, кварц	11	3,5 % (по объему) HF ; 18,7 г/л NH_4F	1

Материал	Номер раствора	Состав раствора	Время травления, мин
Фенольные смолы	1; 2; 6; 8	—	—
Полиамидные смолы	1; 2	—	—
Полистирол	12	Этиловый спирт или ацетатные эфиры алканов	—
	13	Этиловый спирт (1/3); бутанол (1/3); растворитель (1/3)	—
Резина	14	Бензин, толуол или ксилол; ацетон или бутилцеллозольв	—
Термопласты	1; 2	—	1
Термореактивные пластмассы	15	40 мл гидрохинона; 10 мл пирокатехина; 400 мл ацетона	3
Карбамидная смола	6; 10; 16	10 %-ная HCl; 1 %-ный сульфат алюминия или железа	15
Виниловые смолы	1; 2	—	—

3.2. РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ

Разделительные слои наносят только на металлическую форму. Отделение копии от формы по разделительному слою — основная характерная особенность гальванопластики. Разделительные слои выбирают так, чтобы во время наращивания копии самопроизвольно не отделялась от формы и в то же время не требовались большие усилия для их разъединения.

Разделительные слои могут быть неорганические (соли, окислы) и органические (коллоиды, золи, пленки) [9, 10, 23, 24, 37, 76].

Неорганические разделительные слои. Окисные разделительные слои образуются самопроизвольно на ряде металлов: серебре, золоте, никеле, хrome, титане, алюминии, цирконии, молибдене, кремнистом чугуна. Эти металлы часто используют для нанесения на поверхность форм из сталей, алюминиевых и цинковых сплавов, меди. Так, медь покрывают никелем или серебром.

Окисные пленки в бихромате калия (0,05—0,2 %-ный раствор; $t_p = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} \approx 4$) наносят на поверхность серебряных, никелевых и свинцовых форм. От концентрации, температуры, водородного показателя pH и продолжительности выдержки в растворе зависят сплошность окисного слоя и его толщина. При отсутствии сплошности возможно прирастание копии к форме; избыточная

толщина приводит к местным отслаиваниям. Толщина окисных слоев колеблется в пределах 0,5—1,0 нм.

Применяют катодно-анодную обработку никелевых форм (в производстве грампластинок — никелевых оригиналов). При катодном цикле происходит очистка поверхности; при анодном — формирование окисного разделительного слоя. Испытаны четыре электролита (табл. 22).

На основании результатов исследования анодных процессов в этих электролитах на поверхности никеля, а также опытных данных рекомендован электролит 4, который используют в производстве.

На медные формы, покрытые серебром, наносят разделительные слои из иодистого серебра. Для этого формы погружают в раствор: иодистый калий 50 г, иод 10 г, вода 100 г, этиловый спирт до 1 л. Медную поверхность серебруют методом обменного серебрения (внутренний электролиз): обливают раствором AgCl в KCN.

Раствор сульфида натрия 1 %-ный используют для создания поверхностного слоя сульфида на свинце, меди, серебре, железе, никеле, селенистую кислоту (5 %-ную) — для получения разделительного слоя на меди.

Формы из легкоплавких сплавов, содержащих свинец, подвергают анодной обработке в 10 %-ной H_2SO_4 при $i_a = 8 \dots 10 \text{ А/дм}^2$; разделительный слой состоит из перекиси свинца.

При получении железной фольги на стальной форме из горячих хлористых электролитов применяют разделительный слой из электролитически осажденной окиси молибдена. Плавкие разделительные пленки получают из электролитически осажденных слоев свинца, олова или оловосвинцового сплава.

Магнитные ленты из сплавов Co—Ni и Ni—Fe получают на вращающемся стальном фосфатированном барабане. Фосфатное покрытие служит разделительным слоем.

Таблица 22

Состав электролита для катодно-анодной обработки никелевых оригиналов

Компонент	Концентрация, г/л, компонента в электролите			
	1	2	3	4
Гидроокись натрия	30	7,5—15,0	3—12	30—40
Углекислый натрий	30	30—45	12—22	—
Тринатрийфосфат	—	15—30	8—18	—
Хромовокислый калий	—	—	—	0,1—0,5

Примечание. Для всех электролитов (1—4) температура 40—45 °C; плотность анодного и катодного тока 3—5 А/дм²; время выдержки в электролитах 1—3 катодной 0,5—1,0 мин, анодной 0,2—0,5 мин; в электролите 4 время катодной и анодной выдержек 0,2—1,0 мин.

Органические разделительные слои. Органические разделительные слои образуются при смачивании поверхности формы эфиром, бензином (Б-70, АИ-93) или спиртом и испарении этих веществ. Разделительная пленка состоит из растворимых высокомолекулярных жиров или восков.

В работе [10] предложен ряд легко реализуемых составов для нанесения на металлы, например масляная эмульсия, состоящая из 10—20 % минерального масла, эмульгатора (лаураты, стеараты), связующего (спирты, гликоляты, гликолевые эфиры), 80—90 % воды, а также смесь бензотриазола (0,1—1,0 %), спирта (5—20 %) и воды (остальное).

Разделительный слой можно образовать окунанием формы в силиконовое масло.

Хорошо оправдали себя составы разделительных слоев, содержащие пчелиный воск: графит 480 г, пчелиный воск 120 г, канифоль 60 г, толуол (или четыреххлористый углерод) до 1 л.

Для нанесения разделительных пленок используют коллоидные растворы яичного белка с бурой, желатины, рыбьего клея; содержание белка 0,05—0,5 %. Яичный белок используют для всех металлических систем; желатин и рыбный клей рекомендуют для отделения никеля от никеля.

Пленки, адсорбированные из коллоидных растворов, сохраняются после трехкратного изготовления копии. Отделение копии от формы требует мастерства, поскольку силы сцепления больше, чем при использовании окисных разделительных слоев.

Органические разделительные слои удаляют с поверхности очистки в щелочном растворе (можно применять щетки); прочность сцепления на никелевой форме ≈ 15 МПа.

3.3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ СЛОИ

В качестве форм часто используют неметаллические материалы, на поверхности которых нужно образовать электропроводный слой; его нанесению предшествует операция очистки поверхности, во многих случаях — специальное травление (см. табл. 21).

Химическое восстановление металлов. Рассмотрим часто применяемые в промышленности процессы химической металлизации неметаллов: серебрение, меднение, никелирование. Методом химического восстановления можно получить и другие металлы и сплавы — Au, Co, Fe, Pt, Pd, Sb, Ni—W, Co—W, Ni—Sn и др. [15, 49, 51].

Перед проведением автокаталитической реакции химического восстановления серебра, меди, никеля и других металлов поверхность неактивных материалов подвергают *активированию* — модифицированию катализатором этих реакций. Активирование поверхности [15, 49] включает две последовательные операции (сенсibilизацию и активацию), которые проводят в растворах хлористого олова и хлористого палладия (можно — в растворах

азотнокислого серебра). Детальное исследование результатов сенсibilизации и активации с применением электронно-микроскопического и микрофракционного методов анализа позволило углубить представления о физико-химических процессах, протекающих при проведении этих операций.

Сенсibilизацию проводят в течение 30 ... 60 с в 2—10 %-ном солянокислом растворе хлористого олова ($pH = 1 \dots 3$). Сущность процесса сенсibilизации состоит в том, что на поверхности адсорбируется хлористое олово, которое гидролизуются до основного хлорида олова $[Sn(OH)_2 \cdot Cl_{0,5}]$ или $SnCl_2 \cdot 3 Sn(OH)_2$ во время промывания водой. Степень равномерности распределения полученного соединения на поверхности определяет равномерность распределения возникающих в последующем процессе активации активных центров — кристаллов палладия (или серебра). Исключение стадии гидролиза хлористого олова при промывке водой сенсibilизированной поверхности приводит к неравномерному распределению первичных центров формирования электропроводного слоя. На сенсibilизированной поверхности стекла, в последующем не промытой водой, образуются отдельные кристаллы в виде призм размером 100—200 нм (рис. 13).

Активацию сенсibilизированной поверхности проводят в течение 10—20 с в 0,02—0,1 %-ных солянокислых растворах хлористого палладия ($pH = 1 \dots 3$). На сенсibilизированной поверхности хлористый палладий восстанавливается до металла под воздействием соединений двухвалентного олова. Восстановление хлористого палладия H_2PdCl_4 в солянокислых растворах происходит в соответствии с уравнением

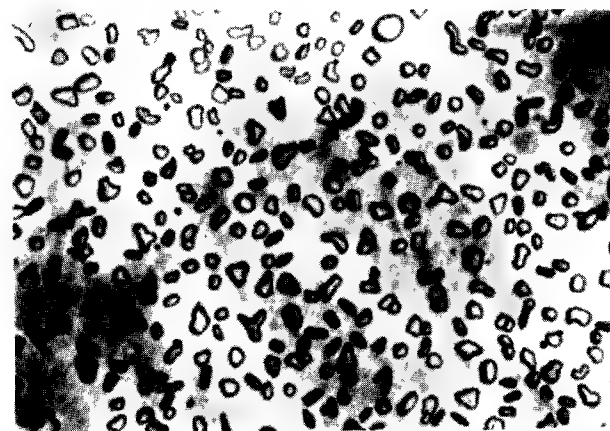
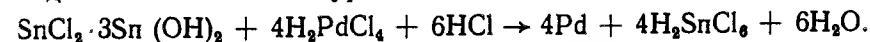


Рис. 13. Поверхность стекла после обработки в 1 %-ном солянокислом растворе хлористого олова без последующей промывки в воде ($\times 12\,000$)

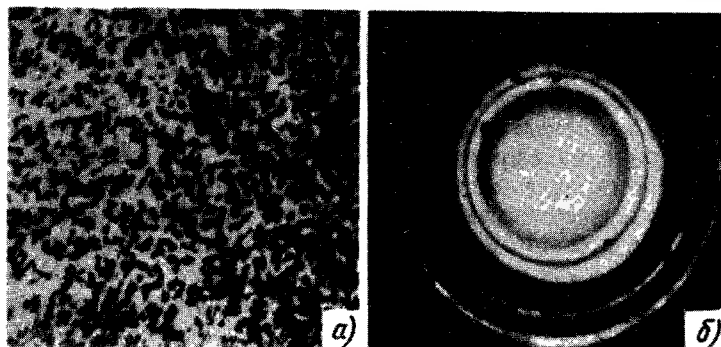


Рис. 14. Поверхность стекла после сенсibilизации с последующей промывкой в воде и активирования ($\times 12\,000$) (а) и электронограмма (б)

На поверхность стекла (рис. 14, а), подвергнутой сенсibilизации с последующей промывкой в воде и активации, видны равномерно распределенные частицы размером 40—80 нм. Расчет, проведенный по результатам микродифракции (рис. 14, б), показывает, что линии отражения соответствуют металлическому палладию. Адсорбированная на поверхности соль двухвалентного олова восстанавливает и ионы серебра ($\text{Sn}^{2+} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Ag}$), поэтому при серебрении активацию в растворе соли палладия не применяют.

Активирование поверхности проводят и в растворах, одновременно содержащих соли хлористого олова и хлористого палладия [51] (например 0,25—5 г/л хлористого палладия, 40—60 м/л соляной кислоты, 12—22 г/л хлористого олова).

Серебрение. Широкое распространение получили растворы химического серебрения, включающие в качестве восстановителя инвертированный сахар (глюкозу) следующего состава (моль/л): азотнокислое серебро 0,018—0,255 (0,03); инвертированный сахар (глюкоза) 0,01—0,12 (0,1); гидроокись калия 0,025—0,4 (0,2); гидроокись аммония 4—10 (6); $t_p = 5 \dots 20^\circ\text{C}$ (20°C); в скобках указаны оптимальные концентрация и температура.

Чрезмерный избыток аммиака уменьшает скорость восстановления аммиачного комплекса.

С увеличением концентрации азотнокислого серебра скорость образования зеркальной пленки возрастает. Коэффициент использования серебра значительно снижается при высокой, например более 0,3 моль/л (50—60 г/л), концентрации азотного серебра. С увеличением концентрации щелочи количество серебра, выделяющегося на поверхности, возрастает, что объясняется, по-видимому, меньшей скоростью образования центров кристаллизации в объеме раствора. Оптимальная концентрация восстановителя определяется главным образом концентрацией серебра и щелочи в растворе. Концентрации компонентов применяемых на практике

эмпирических рецептур растворов серебрения далеки от оптимальных. При повышении температуры от 5 до 20°C скорость процесса увеличивается в несколько раз.

Описанный раствор состоит из двух растворов — I и II. Раствор I готовят так: AgNO_3 (4—5 г) растворяют в 100—150 мл воды, добавляют по каплям 25 %-ный раствор аммиака до растворения выпавшей в осадок гидроокиси, вводят 5 г КОН, предварительно растворенную в 20—50 мл воды в отдельном сосуде. Растворы I и II смешивают и добавляют воду до 1 л. Хранить раствор рекомендуется не более суток. Для приготовления раствора II 80—90 г сахара растворяют в кипящей воде, добавляют 2—3 мл H_2SO_4 , кипятят 3—5 мин и разбавляют водой до 1 л. Серебро осаждают после смешения двух объемных долей раствора I с одной объемной долей раствора II. Продолжительность осаждения при покачивании ванночки с раствором 5—10 мин. Хорошие результаты серебрения получены [7] при опытной эксплуатации в смеси раствора I (азотно-кислое серебро 4 г/л) и раствора II (пирогаллол 3,5 г/л, лимонная кислота 4 г/л). Перед употреблением растворы сливают в соотношении 1 : 1 и серебруют поверхность методом погружения в течение 5—10 мин при $t_p = 15 \dots 20^\circ\text{C}$. Применяют также струйное серебрение — изделие обмывают двумя струями: в одной — восстановитель, в другой — соль серебра.

В растворе для серебрения всегда есть ионы SO_4^{2-} и NO_3^- . Кроме того, в небольших количествах в солях содержатся ионы CO_3^{2-} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , SiO_3^{2-} , Cl^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др. При избытке ионов NO_3^- замедляется восстановление серебра; наличие ионов SO_4^{2-} в тех количествах, в которых они попадают вместе с восстановителем, не влияет существенно на процесс.

Коэффициент отражения химически осажденных серебряных слоев толщиной 0,4—1,2 мкм достигает 94,5 %.

Методом электронной дифракции обнаружено, что первоначально образуются кристаллиты с плотной гексагональной упаковкой, которые по мере увеличения толщины слоя принимают гранцентрированную кубическую структуру.

Прочность сцепления серебряного слоя со стеклом зависит от применяемого восстановителя; для инвертированного сахара она составляет 18,0 МПа, для сегнетовой соли — 15,8, для формальдегида — 8,2 МПа. Нагревание до температуры 300°C увеличивает прочность сцепления от 18 до 32 МПа.

Электрическое сопротивление химически осажденного серебра во много раз превышает сопротивление металлургического серебра. При старении пленок серебра их электрическое сопротивление уменьшается, причем этот процесс может быть ускорен различными воздействиями на серебряный слой; например, при обработке серебряной пленки 0,0001 моль/л раствором азотной кислоты сопротивление уменьшается максимально.

Технология серебрения из аэрозолей состоит в следующем. Детали, подготовленные к нанесению электропроводного слоя се-

ребра, хранят под водой. Реактивы применяют химически чистые; растворы готовят на дистиллированной воде и хранят их в темном холодном месте. Щелочные аммиачные растворы для серебрения взрывоопасны из-за образования нитрида серебра, который детонирует при сотрясении сосудов.

Полагают, что взрывчатые вещества образуются при концентрации серебра в растворе более 0,35—0,40 моль/л, поэтому рекомендуется использовать слабые растворы, защищая их от солнечного света. Хранение раствора серебрения более суток недопустимо. Остатки неиспользованного раствора сливают в специальный отстойник, в который добавляют в избытке соляную кислоту для разрушения аммиачного комплекса.

Для серебрения распылением применяют двухсопловые пистолеты. Скорость осаждения серебра зависит от концентрации соли серебра, вида восстановителя, давления, расстояния от поверхности. По мере удаления распыляющего устройства от поверхности скорость осаждения серебра на изделие уменьшается.

Серебрение из аэрозолей применяют в гальваническом производстве при изготовлении грампластинок. Перед металлизацией поверхность, например нитроцеллюлозы, тщательно обезжиривают для удаления остатков пыли и жира. Для этого используют мягкие обезжиривающие средства, содержащие смачивающее вещество. Можно применять, например сапонин, тринатрийфосфат, лигнинсульфоновую кислоту и др. Процесс обезжиривания можно воспроизводить, например, следующим способом. Изделие опускают на 15—20 мин при комнатной температуре в раствор с одним из указанных веществ, затем промывают. Дальнейшее обезжиривание проводят в растворе хромовой кислоты (150—200 г/л) при температуре 20 °С в течение 30 с, после чего диск промывают.

Важное условие всех производственных процессов — тщательная очистка поверхностей и применяемых реактивов.

Сенсибилизацию поверхности раствором (5—10 г/л $\text{SnCl}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$; 1 м/л 35 %-ной HCl) можно проводить окунанием, обливанием или разбрызгиванием. В последнем случае применяют односопловый пистолет с разбрызгивающей пластмассовой головкой.

После промывки следует собственно процесс химического серебрения из аэрозолей. Серебрение выполняют из двух- или трехсопловых пистолетов; из каждого сопла отдельные компоненты поступают на поверхность изделия, удаленную на 15—20 см. В соответствии с правилами техники безопасности процесс проводят в кабине на вращающемся диске. Сопла пистолета снабжают растворами из разных расходных баков. Из одного сопла пистолета поступает раствор серебра, из другого — раствор восстановителя.

Готовят три раствора: I — 240 г/л AgNO_3 , 375 мл/л 25 %-ной NH_4OH ; II — 134 г/л NaOH , 140 мл/л 25 %-ной NH_4OH ; III — 80 г/л $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза), 32 мл/л НСОН (40 %-ный формалин). Рабочий раствор серебра получают введением в 1 л дистиллиро-

ванной воды по 30 мл растворов I и II. Рабочий раствор восстановителя готовят разбавлением 30 мл раствора III в 1 л дистиллированной воды. Формалин вводят в раствор после кипячения глюкозы в течение 2—3 мин.

Растворы распыляют под давлением 0,3—0,4 МПа.

После нанесения на поверхность слоя серебра (эта операция занимает около 20 с) изделие промывают дистиллированной водой (в течение 20 с) из односоплового пистолета.

Серебрение из трехсопловых пистолетов позволяет использовать растворы, исключающие взрывы. Из такого пистолета отдельно и одновременно распыляют на поверхность растворы аммиака, восстановителя и AgNO_3 . В раствор соли серебра (концентрация 1 %) добавляют аммиак; раствор восстановителя содержит винную, серную кислоты и формальдегид. Распыление ведут под давлением 0,3—0,6 МПа. При этом на поверхности площадью 0,02 м² толщина серебряного слоя достигает $\approx 0,2$ мкм за 1 мин.

Добавкой других компонентов можно изменять эффективность действия растворов; например, добавление спиртового раствора йода увеличивает выход серебра в осадок, а добавка меди уменьшает скорость процесса.

Ниже приведены составы растворов для химического серебрения из аэрозолей:

AgNO_3 — 10 г/л и NH_4OH — 17,5 мл/л; $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ — 20 г/л и NaOH — 5 г/л;

AgNO_3 — 25 г/л и NH_4OH — 20 мл/л; $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ — 12 г/л и MgSO_4 — 3 г/л;

AgNO_3 — 4 г/л; формальдегид — 70 мл/л;

AgNO_3 — 23 г/л и NH_4OH — 17 мл/л; $\text{ОНС} \cdot \text{СНО}$ (глиоксаль) — 15 г/л.

Для металлизации серебром применяют автоматы. После обезжиривания поверхности по определенной программе автоматически выполняются сенсибилизация, промывка водой, серебрение из различных пистолетов, движущихся по программе на определенном расстоянии от поверхности.

Меднение. В качестве восстановителей применяют формальдегид, гидразин, гипофосфит [51]. Широко распространены растворы с формальдегидом. Для химического меднения используют растворы, содержащие в качестве комплексобразователя калий, натрий виннокислый или глицерин. Составы этих растворов могут быть следующими: тартратный раствор — 5—50 г/л сернокислой меди, 7—50 г/л гидроокиси натрия, 25—170 г/л калия, натрия виннокислого, 10—100 мл/л 40 %-ного формалина; глицериновый раствор — 14—100 г/л сернокислой меди, 30—100 г/л глицерина, 10—100 г/л гидроокиси натрия, 6—50 г/л формалина. Растворы могут содержать 4—30 г/л углекислого натрия. Как правило, растворы готовят перед употреблением. Для стабилизации растворов вводят серосодержащие добавки; распространены тиомочевина, тиосульфат натрия (1—10 мг/л). Выбор химических

соединений в качестве стабилизаторов рассмотрен в работе [51].

Растворы химического меднения можно также условно разделить на низкоконцентрированные (менее 20 г/л) и концентрированные (более 20 г/л) по сернокислой меди. Влияние концентрации меди на скорость процесса в низкоконцентрированных тарtratных растворах рассмотрено в работе [51]. Исследована кинетика осаждения меди в концентрированном тарtratном растворе [22] состава (моль/л): сернокислая медь 0,2 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx 50$ г/л) (0—0,4); калий, натрий виннокислый 0,6 (0,35—0,9); гидроокись натрия 1,25 (0,2—2,5); углекислый натрий 0,35; формальдегид 37 %-ный 0,67 (0—1,5). При изменении концентрации одного из компонентов (цифры в скобках) содержание других составляющих раствора не изменяли. Температура растворов составляла $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ за исключением опытов, где она была исследуемым фактором. Отношение площади поверхности к объему раствора $S/V = 1,4$ дм³/л.

Образование медного покрытия начинается при содержании в растворе около 0,5 моль/л NaOH и сопровождается резким изменением электродного потенциала от +0,05 до -0,44 В (рис. 15, а). Дальнейший ход кривых позволяет предположить, что в растворе химического меднения состав, строение и константа неустойчивости комплексов зависят от pH среды. Кроме того, при концентрации NaOH более 1,0 моль/л поверхность пассивирует гидроксильный ион. Цвет осадка также зависит от этого фактора; при концентрации NaOH менее 0,75 моль/л осадок светло-коричневый, а при концентрации 1,0—2,5 моль/л — розоватый.

Даже небольшое содержание формальдегида в исходном растворе (0,035 моль/л) резко сдвигает потенциал (от -0,15 до -0,44 В), и начинается каталитический процесс восстановления меди. Большие концентрации восстановителя мало изменяют потенциал, но значительно увеличивают скорость реакции (рис. 15, б). При концентрации формальдегида 0,03—0,33 моль/л

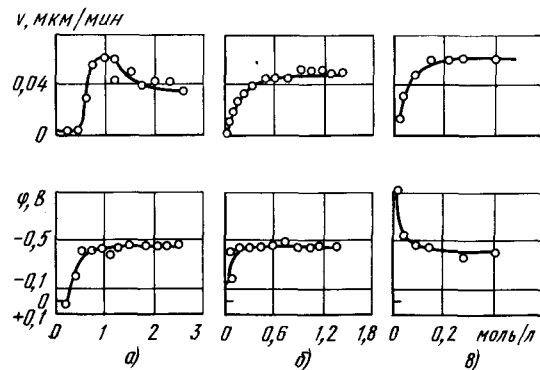


Рис. 15. Зависимость потенциала ϕ и скорости v образования покрытия от концентрации гидроокиси NaOH (а), формальдегида CH_2O (б) и сериокислой меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в); продолжительность осаждения $\tau = 20$ мин

покрытие темно-бронзового цвета, при более высокой — розоватого.

Введение в исходный раствор небольшого количества сернокислой меди вызывает положительный сдвиг потенциала и увеличивает скорость образования покрытия (рис. 15, в), что, по-видимому, связано с постепенным устранением диффузионных ограничений. При любой концентрации сернокислой меди покрытие имеет розовый цвет.

Изменение концентрации комплексообразования (калия, натрия виннокислого) от 0,35 до 0,9 моль/л вызывает уменьшение скорости v по линейному закону от 1,2 до 1,0 мкм за 20 мин; потенциал изменяется от -0,42 до -0,48 В; покрытия имеют розовый цвет.

Присутствие в растворах химического меднения карбоната натрия не влияет ни на скорость осаждения меди, ни на потенциал электрода, ни на цвет покрытия; поэтому его можно не вводить в состав тарtratного раствора химического меднения.

Повышение температуры раствора от 3 до 30°C увеличивает скорость процесса; особенно ярко это проявляется в интервале температур $20\text{--}30^\circ\text{C}$ (рис. 16). При температуре ниже 15°C получают медные осадки коричневого цвета.

Розовый цвет медного покрытия меняется на коричневый в условиях, если на 1 моль/л сериокислой меди приходится меньше 2,5 моль/л гидроокиси натрия или меньше 1,5 моль/л формальдегида.

Контроль потенциала покрываемой поверхности позволяет судить о начале процесса восстановления меди и характере его протекания. Процесс меднения из тарtratных растворов начинается при потенциале $-0,45 \pm 0,01$ В.

Приведенный пример показывает значительное влияние условий осаждения и концентрации компонентов на скорость и внешний вид осадков. Преимущество высококонцентрированных растворов состоит в том, что за короткое время осаждается относительно толстый электропроводный слой меди, а недостаток — в том, что они одноразового использования и менее стабильны, чем низкоконцентрированные.

Введение в тарtratный раствор гуминовых кислот позволяет интенсифицировать процесс осаждения меди в 3—5 раз; при этом достигаются скорости осаждения $20\text{--}30$ мкм/ч [А. с. № 285438 (СССР)]. Рекомендуются следующий состав раствора (г/л): сернокислая медь 20—60; тарtrat калия, натрия 80—200; гидроокись натрия 20—60; углекислый натрий 15—35; формалин (37 %-ный)

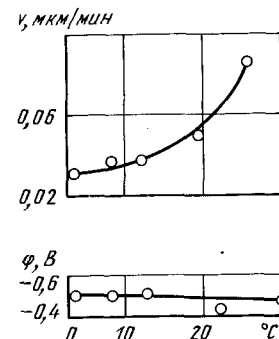


Рис. 16. Зависимость скорости v восстановления меди и потенциала ϕ от температуры (продолжительность осаждения $\tau = 20$ мин)

25—70 мл/л; гуминовая кислота 1,6—8,0. Процесс ведут при $pH = 12,4$; $t_p = 18 \dots 20^\circ C$. Гуминовую кислоту вводят в раствор в виде гуматов натрия после растворения в гидроокиси натрия. Гумат натрия готовят следующим образом. Раствор (2 %-ный) гидроокиси натрия в воде нагревают до $80^\circ C$ и растворяют навеску гуминовой кислоты. Корректирование содержания гуминовой кислоты в растворе не требуется. Из полученного раствора осаждается темно-коричневый медный осадок, имеющий структуру чистой меди, но большее (в 2—3 раза) удельное сопротивление. Недостаток метода — образование пены над раствором из-за выделения водорода при осаждении. Пену необходимо удалять или вводить в раствор пеногасители.

Кристаллы осадка меди, полученного из тартратных растворов, имеют кубическую гранецентрированную решетку. Размер кристаллов 0,1—15 мкм, напряжения в осадке (растяжение) 0,05—0,18 ГПа, твердость 1,8—2,2 ГПа, удельное электрическое сопротивление 0,035—0,045 мкОм·м, сопротивление по границе активирования (поверхность медной фольги — химически осажденная медь) 0,015—0,06 Ом/мм².

Во многих случаях активированию подвергают не только диэлектрик, но и медную фольгу. На медной поверхности образуется пленка палладия черного цвета, которая в значительной степени определяет надежность сцепления и электрическое сопротивление контакта на границе с химически осажденной медью. Сенсibilизацию проводили в растворе $SnCl_2$ (100 г/л) в 35 %-ной HCl (35 мл/л). Активацию проводили в пяти растворах (табл. 23).

После активирования промывали поверхность водой и проводили химическое меднение из раствора следующего состава

Таблица 23

Состав растворов

Компонент	Содержание, г/л, компонента в растворе				
	1	2 (аммиачный)	3 (коллоидный)	4	5
$PdCl_2$	1	4	1	1	1
HCl (35 %-ная)	20 *	—	300 *	30 *	30 *
NH_4OH (25 %-ный)	—	350 *	—	—	—
Трилон Б	—	12	—	—	—
ОП-10	—	—	—	1	—
Тритон X-100	—	—	—	—	1
$SnCl_2$	—	—	50	—	—

Примечание. Температура растворов активирования $20^\circ C$; время выдержки в растворах 1, 3, 4, 5 — 2 мин, в растворе 2 — 5 мин.

* мл/л.

(г/л): медь сернокислая 50; калий, натрий виннокислый 170; глицерин 50; натрия гидроокись 50; натрий углекислый 30; формалин (37 %-ный) 100 мл/л; натрия тиосульфат 5 мг/л. Температура раствора $t = 24^\circ C$, продолжительность выдержки 5—10 мин; на осадок толщиной 1—2 мкм наносили слой электрохимической меди толщиной около 30 мкм из различных электролитов. Результаты испытаний на адгезию, характеризующую надежность соединения, приведены в табл. 24 (составы растворов 1—5 — см. табл. 23).

Активирование в растворах 1 и 2 обеспечивает хорошее сцепление химически осажденной меди с медной фольгой. Это можно объяснить наличием прочно адсорбированных центров палладия и хорошей очисткой остальной поверхности медной фольги от окислов меди. После обработки в растворах 3—5 прочность сцепления в несколько раз меньше. Применение поверхностно-активных веществ ОП-10 и тритона X-100 (аналог ОП-10), по-видимому, создает молекулярный разделительный слой из адсорбированных молекул, препятствующий возникновению сил сцепления. В растворе протекают окислительно-восстановительные процессы с образованием поверхностных окислов меди.

После обработки поверхности меди только в растворе хлористого палладия на ней образуется тонкий слой металлического палладия в процессе внутреннего электролиза. Силы сцепления изменяются в широких пределах, но намного меньше, чем после обработки в растворах 1 и 2.

По мере возрастания напряжений растяжения в электрохимически осажденном слое меди (до 10—20 МПа в сернокислом электролите, 50—60 МПа в борфтористоводородном, 100—120 МПа в этилендиаминовом) прочность на границе раздела после активирования в растворах 1 и 2 уменьшается; в растворах 3—5 подобная зависимость не обнаружена.

Применение раствора активирования определяет разную адгезию (удельную нагрузку) химически осажденной меди (1—2 мкм) с электрохимически нанесенным слоем (20—30 мкм) к поверхности стеклотекстолита:

Номер раствора (см. табл. 23)	1	3	4	5
Удельная нагрузка, Н/см, после удаления фольги:				
травлением в растворе $FeCl_2$	3,7	2,1	1,6	2,2
механическим способом	5,6	4,4	3,5	2,9

Грубая механическая обработка поверхности улучшает сцепление (образование соединений). Наблюдается зависимость прочности сцепления от типа раствора активирования; большая прочность соответствует раствору 1.

Никелирование (восстановитель — гипофосфит [15, 16, 49, 51]). Восстановление никеля гипофосфитом происходит в кислых и щелочных растворах, которые содержат соль никеля, восстановитель, буферную добавку, комплексообразователь (чаще для ще-

Электродит	Удельная нагрузка после активирования, Н/см					
	1	2	3	4	5	1*
1. Сернокислый ($i_k = 1 \text{ А/дм}^2$; $t_0 = 20^\circ \text{C}$); медь сернокислая (250 г/л), кислота серная (50 мл/л), спирт этиловый (10 мл/л)	$\frac{>15}{<15}$	$\frac{>15}{<15}$	$\frac{0,6}{0,3}$	$\frac{0,75}{0,55}$	$\frac{0,45}{0,30}$	$\frac{4,5}{3,5}$
2. Борфтористоводородный ($i_k = 4 \text{ А/дм}^2$; $t_k = 20^\circ \text{C}$); медь борфтористоводородная (200–250 г/л), кислота борная (30–75 г/л), кислота борфтористоводородная (10–20 г/л)	$\frac{12^{**}}{10}$	—	—	$\frac{2,3}{1,8}$	$\frac{1,00}{0,75}$	—
3. Этилендиаминный (рН = 7 ... 7,8; $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$; $t_0 = 20^\circ \text{C}$); медь сернокислая (95–125 г/л), этилендиамин (45–60 г/л), натрий сернокислый (45–60 г/л), аммоний сернокислый (45–60 г/л)	$\frac{9,5^{**}}{7,9}$	$\frac{>15}{<15}$	$\frac{7,7}{5,3}$	$\frac{3,1}{2,0}$	$\frac{3,1}{2,3}$	$\frac{<0,1}{1}$

Примечание. В числителе и знаменателе указаны соответственно максимальные и минимальные значения.

* Поверхность обрабатывали в растворе хлористого палладия без HCl.
 ** В некоторых случаях удельная нагрузка превышала 15 Н/см; наблюдали неравномерный отрыв медного слоя и его разрушение.

Таблица 25

Составы кислых и щелочных растворов химического никелирования

Компонент	Содержание, г/л, компонента в растворе							
	кислом				щелочном			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Никеля соль (сульфат, хлорид)	30	30	16	25	30	30	21	25
Натрия гипофосфит	10	10	24	25	10	10	24	20
Натрия ацетат	—	10	—	10	—	—	—	—
Натрия цитрат	10	—	—	—	100	—	45	—
Калия, натрия тартрат	—	—	—	—	—	100	—	—
Другие добавки *	15–25 **	10–20 **	18	10	50	—	35	50

* В качестве добавок использованы: в растворах 1 и 2 — сульфид свинца; в растворе 3 — молочная кислота; в растворе 4 — сульфат гидразина; в растворах 5, 7 и 8 — хлористый аммоний.
 ** мг/л.

лочных сред) и стабилизатор. В табл. 25 приведены составы кислых и щелочных растворов химического никелирования, а в табл. 26 — параметры режима осаждения.

Из кислых наиболее распространен раствор 2 с ацетатом натрия следующего состава (моль/л): никель хлористый 0,08 (0,01–0,4); натрия гипофосфит 0,10 (0,0125–0,4), натрий уксуснокислый 0,1 (0,0125–0,4). Параметры режима: рН = 4,7 (3,5–5,2); $t_p = 83^\circ \text{C}$ (60–96 $^\circ \text{C}$); $S/V = 1 \text{ дм}^2/\text{л}$ (S — площадь поверхности образца, V — объем раствора); продолжительность осаждения $\tau = 30$ мин.

Здесь и далее в аналогичных случаях в скобках указаны пределы изменения концентрации компонентов и параметров при неизменности остальных.

На рис. 17 приведены зависимости скорости выделения водорода (кривая 1), осаждения никеля (кривая 3), соосаждения фос-

Таблица 26

Параметры режима химического никелирования

Параметр	Значения параметра при использовании раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
рН	4–6	4–6	5,5	4,5	8–9 *	8–9	8,5–9	8,2 *
$t_p, ^\circ \text{C}$	90	90	90–99	30–40	90	90	95–98	20–40
$v, \text{ мкм/ч}$	5–15	15	47,5	—	6	5	28–30	2

Примечание. v — скорость осаждения.

* Указанные значения получены добавлением NH_4OH .

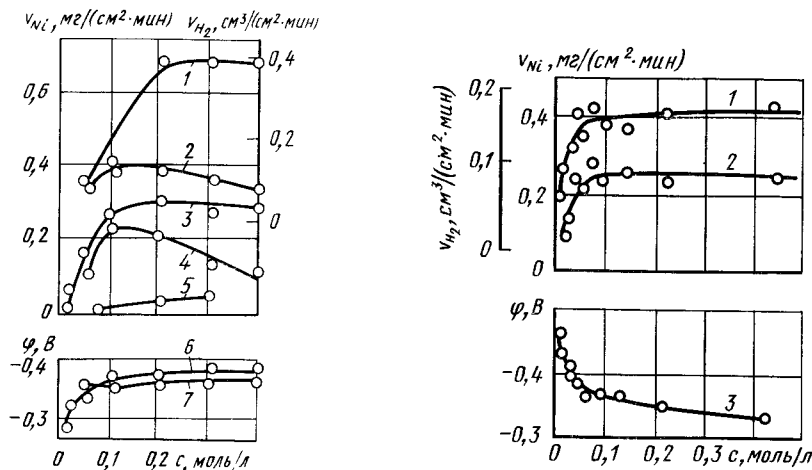


Рис. 17. Зависимость скорости v выделения водорода (кривые 1, 2), скорости осаждения никеля (кривые 3, 4) и фосфора (кривая 5), а также потенциала ϕ (кривые 6, 7) от концентрации C гипофосфита (кривые 1, 3, 6) и уксуснокислого натрия (кривые 2, 4, 7) при $\tau = 30$ мин

Рис. 18. Зависимость скорости v выделения водорода (кривая 1) и осаждения никеля (кривая 2), а также стационарного потенциала (кривая 3) от концентрации C хлористого никеля ($\tau = 30$ мин)

фора (кривая 5), а также стационарного потенциала (кривая 6) от концентрации C гипофосфита натрия и уксуснокислого натрия (в соотношении 1 : 1). Кривые 2, 4 и 7 соответственно отражают зависимости скорости выделения водорода, осаждения никеля и стационарного потенциала от концентрации уксуснокислого натрия при постоянной концентрации гипофосфита 0,1 моль/л. При равных количествах восстановителя и буферной добавки скорость процесса и стационарный потенциал с увеличением их концентрации возрастают, а затем принимают постоянную величину. При нарушении соотношения $C_{H_2PO_2^-}/C_{CH_3COO^-} = 1 : 1$ на кривых скорость осаждения никеля (выделения водорода) — концентрация уксуснокислого натрия появляются максимумы при концентрациях восстановителя и буферной добавки по 0,1 моль/л. Эта закономерность установлена в работе [15]. Следует отметить, что при $C_{CH_3COO^-} > C_{H_2PO_2^-}$ потенциал сдвигается в область более положительных значений на 0,01—0,02 В по сравнению с потенциалом для растворов с эквивалентными количествами гипофосфита и уксуснокислого натрия. В этих условиях происходит подщелачивание раствора у поверхности электрода ее частичное пассивирование и замедление процесса.

При отсутствии ионов никеля в растворе, содержащем гипофосфит, восстанавливаются ионы водорода (рис. 18, кривая 1).

При введении ионов никеля в раствор образуется никелевое покрытие. С увеличением концентрации соли никеля скорость процесса возрастает (см. рис. 18, кривая 1, 2), а затем становится постоянной. Стационарный потенциал смещается в область более положительных значений (рис. 18, кривая 3). Такого рода изменения скорости и потенциала связаны со скоростью диффузии ионов никеля к поверхности.

С увеличением pH раствора от 3,5 до 5,2 скорости осаждения никеля (рис. 19) и выделения водорода резко возрастают. Опыты были проведены в буферных системах — муравьинокислой (pH = 3,5), уксуснокислой (pH = 4,5 ... 4,8) и пропионовокислой (pH = 5,2) — при концентрации кислоты и соответствующей ей соли натрия 1 : 1. С ростом pH потенциал сдвигается в область более отрицательных значений.

При повышении температуры раствора от 60 до 90 °C скорость процесса увеличивается от 0,07 до 0,46 мг/см², потенциал — на 0,01 В.

Для промышленной эксплуатации следует рекомендовать растворы с буферными системами, работающими в области pH = 3,5 ... 6,0 (муравьинокислой, уксуснокислой, пропионовокислой, лимоннокислой) при соотношении количеств восстановителя и буферной добавки 1 : 1. Процесс можно контролировать по значению потенциала, который должен находиться в пределах от —0,33 до —0,36 В (по сравнению с потенциалом нормального водородного электрода — НВЭ). Растворы с уксуснокислым натрием при достаточно высоких концентрациях гипофосфита (0,2—0,5 моль/л) и соотношении количеств восстановителя и буферной добавки 1 : 1 можно использовать при температуре 40—50 °C (пример — раствор 4 в табл. 25) [51].

Щелочные растворы, как правило, содержат комплексобразователь и буферную систему NH_4Cl-NH_4OH . Автором проведены исследования аммиачных растворов переменного состава (моль/л): никель хлористый 0,1 (0,01—0,2); гипофосфит натрия 0,2 (0,01—0,2); аммоний хлористый 1,0; натрий лимоннокислый 0,3. Параметры режима процесса: pH = 8,5 (8—10,6); $t_p = 80 \pm 2$ °C; $S/V = 1$ дм²/л.

На рис. 20 приведены зависимости скорости выделения водорода и потенциала в растворе основного состава без ионов никеля от продолжительности процесса и значения pH. При pH = 6,8 водород не выделяется, при pH = 8 начинает выделяться через 10 мин; при pH = 9 выделяется уже в начале процесса, но с небольшой скоростью; при pH = 9,75 и 10,4 водород выделяется бурно с самого начала, и скорость мало меняется в течение 30 мин. Соответственно по-разному меняется потенциал электрода: при pH = 6,8 ... 9 — скачкообразно в область отрицательных значений и немного в область положительных в течение 30 мин; при pH = 9 ... 10,4 — резко в область положительных значений, достигаемых при более низких pH.

На рис. 21 приведены зависимости скорости v выделения водорода (кривая 1) и потенциала (кривая 3) от концентрации гипофосфита. С введением гипофосфита в раствор потенциал резко смещается в область более отрицательных значений и скачкообразно увеличивается скорость выделения водорода. При концентрации гипофосфита более 0,05 моль/л v и φ приобретают постоянные значения. При увеличении pH раствора от 6,8 до 10,4 потенциал сдвигается в область более отрицательных значений (кривая 4), а скорость (кривая 2) увеличивается. Приведенные на рис. 20 и 21 данные показывают, что количество выделившегося водорода и потенциал взаимосвязаны.

В аммиачных растворах никелирования с увеличением концентрации гипофосфита (рис. 22) возрастают скорости выделения водорода и восстановления никеля; потенциал смещается в область более отрицательных значений.

С ростом концентрации хлористого никеля увеличивается скорость процесса (рис. 23), но даже при концентрации 0,2 моль/л (50 г/л) предельная скорость не достигается; потенциал медленно сдвигается в область более положительных значений. Значительно влияет на скорость процесса диффузия ионов никеля к поверхности, о чем свидетельствует зависимость скорости от концентрации и интенсивности перемешивания.

Значение pH влияет на скорость осаждения никеля и потенциал (рис. 24). После pH = 10 отмечены пассивация электрода

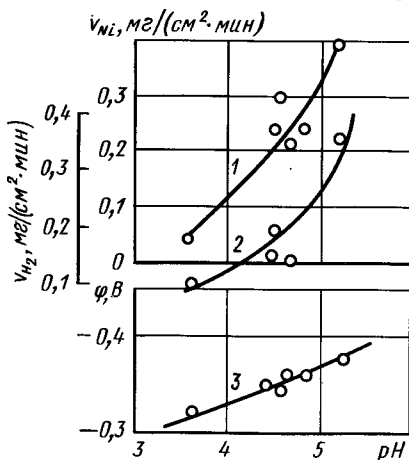


Рис. 19. Зависимость скоростей осаждения никеля (кривая 1) и выделения водорода (кривая 2), а также стационарного потенциала (кривая 3) от pH ($\tau = 30$ мин)

Рис. 20. Зависимость скорости выделения водорода (а) и потенциала (б) от продолжительности процесса разложения гипофосфита при отсутствии ионов никеля и различных значениях pH:

1 — pH = 6,8; 2 — pH = 8,0; 3 — pH = 9,0; 4 — pH = 9,75; 5 — pH = 10,4

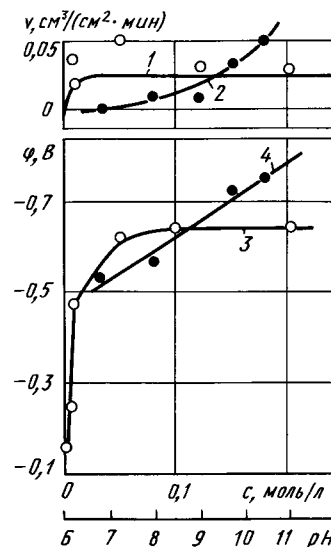
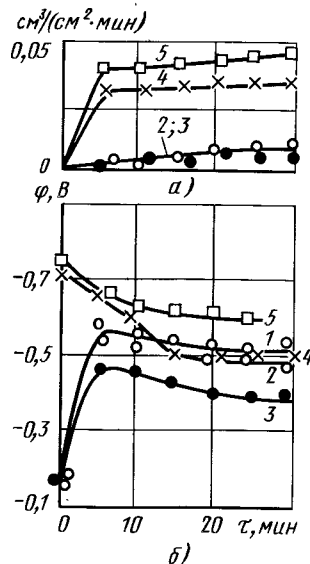


Рис. 21. Зависимость скорости выделения водорода (кривые 1, 2) и потенциала (кривые 3, 4) от концентрации c гипофосфита NaH_2PO_2 (кривые 1, 3) и pH (кривые 2, 4) при отсутствии ионов никеля ($\tau = 20$ мин)

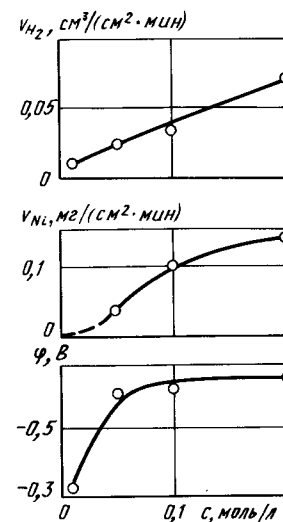


Рис. 22. Зависимость потенциала φ и скоростей выделения водорода v_{H_2} и осаждения никеля v_{Ni} от концентрации c гипофосфита NaH_2PO_2 ($\tau = 30$ мин)

и соответственно уменьшение скорости выделения никеля и водорода. При отсутствии лимоннокислого натрия возможно химическое никелирование, но при повышенных температурах растворы неустойчивы. Аммиачные растворы химического никелирования (табл. 26, раствор 8) при $t_p \approx 40^\circ\text{C}$ используют для металлизации пластмасс на предприятиях автомобильной промышленности.

Хлористый аммоний — необходимый компонент, играющий роль буферной добавки и комплексообразователя. Без этого компонента процесс никелирования протекает с небольшой скоростью (1—3 мкм/ч); в осадках возникают значительные напряжения, осадки отслаиваются от поверхности.

При нанесении электропроводного слоя на поверхность пластмасс процесс следует контролировать по значению потенциала, которое должно составлять от $-0,650$ до $-0,720$ В.

Растворы химического никелирования нельзя использовать длительно без стабилизаторов. В качестве последних применяют сульфит свинца (1—20 мг/л), соединения двухвалентной серы, сульфид висмута и др.

Структура и свойства химически осажденного никеля [15, 51]. Сплавы никель—фосфор, полученные химическим путем, всегда содержат фосфор (от нескольких процентов до 15 %).

Из кислых растворов получают покрытия с большим содержанием фосфора, чем из щелочных. В. П. Моисеев выявил три типа осадков, различающихся по фазовому составу: однофазная система, состоящая из β -твердого раствора замещения (до 5 % Р); двухфазная система, представляющая собой смесь α - и β -твердых растворов (от 5 до 8,5 % Р); однофазная система, состоящая из α -твердого раствора замещения (от 8,5 до 15 % Р) и характеризующаяся аморфной структурой. По данным электронно-микроскопического анализа размер зерна 10—15 нм.

В результате термической обработки структура никель-фосфорных покрытий существенно изменяется. Термообработка при температуре 200 °С в течение более 200 ч не приводила к изменению в структуре. После термообработки в течение 1 ч при температуре 400 °С структура сильно изменяется: появляются две фазы — кубический никель и фосфид никеля (Ni_3P) с тетрагональной решеткой ($a = 0,892$ нм и $c = 0,440$ нм). Металлографическими методами в исходном состоянии была выявлена слоистая структура покрытий Ni—Р; после термообработки при 400 °С (1 ч) они еще сохраняли некоторую слоистость, однако четкость границ между слоями оказалась меньше, чем у только что полученных покрытий. Термообработка при температуре выше 600 °С (1 ч) приводит к исчезновению слоистости и появлению двух фаз — металлического никеля и Ni_3P . В осадках, содержащих до 7 % Р, в основную массу никеля вкраплены зерна фазы Ni_3P . В

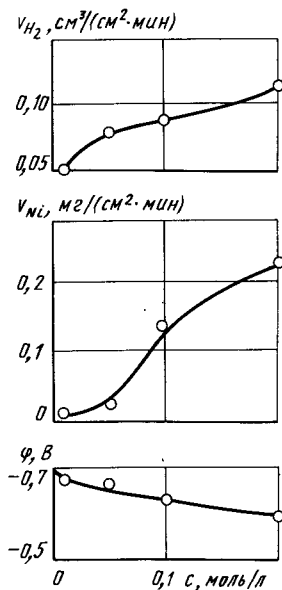


Рис. 23. Зависимость потенциала ϕ и скоростей выделения водорода v_{H_2} и осаждения никеля v_{Ni} от концентрации c хлористого никеля ($\tau = 30$ мин)

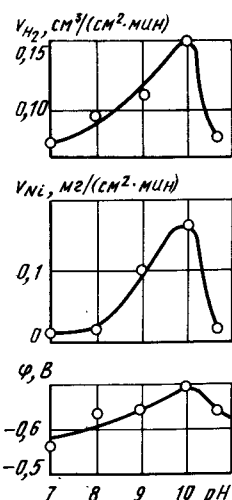
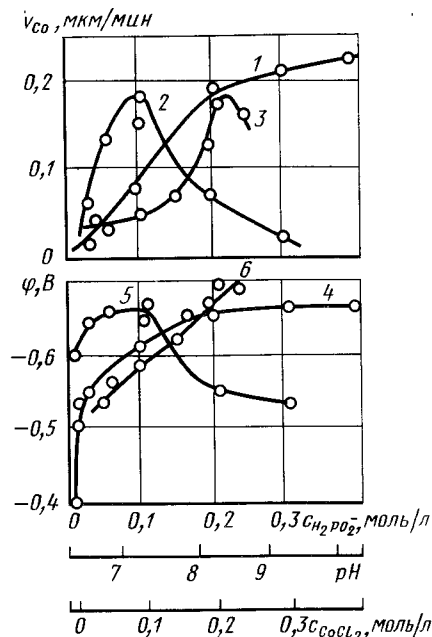


Рис. 24. Зависимость скоростей выделения водорода, осаждения никеля и потенциала от pH ($\tau = 30$ мин)

Рис. 25. Зависимость скорости процесса (кривые 1—3) и стационарного потенциала (кривые 4—6) от концентрации гипофосфита натрия и хлористого кобальта, а также от pH ($\tau = 30$ мин)



покрытиях с содержанием Р более 7 %, при котором количество интерметаллического соединения превышает 50 %, матрицей является фаза Ni_3P с отдельными участками β -никеля.

В табл. 27 приведены некоторые свойства сплавов Ni—Р до термической обработки.

Как видно из табл. 27, электрические, магнитные и физико-механические свойства зависят от содержания фосфора в сплавах. Выявлена более высокая коррозионная стойкость химически осажденного никеля по сравнению с электроосажденным.

Свойства сплавов Ni—Р зависят от режимов термообработки (табл. 28).

При температурах выделения фазы Ni_3P (300—400 °С) отмечены максимальные изменения физико-механических, электрических и магнитных свойств.

Кобальтирование (восстановитель — гипофосфит [49]). Осаждение кобальта можно осуществить только в щелочных аммиачных, лимонно- и виннокислых растворах (табл. 29, 30).

Влияние концентрации компонентов и условий осаждения на скорость процесса, состав сплавов в лимоннокислых (раствор 5) виннокислых (раствор 6) и аммиачных (раствор 4) растворах исследовано Б. Я. Казначей, М. А. Шуваловой, Г. А. Садаковым. На рис. 25 приведены результаты исследования аммиачных растворов состава (моль/л): кобальт хлористый 0,1 (0,01—0,4), гипофосфит натрия 0,2 (0,01—0,4), хлористый аммоний 0,8. Параметры режима: pH = 8,5 (7—9); $t_p = 90$ °С; $S/V = 1$ дм³/л. Потенциалы даны относительно НВЭ. Как видно из рис. 25 (кривые 1, 4), с увеличением концентрации гипофосфита натрия скорость осаждения кобальта возрастает, а потенциал сдвигается в область отрицательных значений. С увеличением концентрации хлористого кобальта скорость осаждения резко возрастает, а затем уменьшается (кривая 2). Последнее, по-видимому, связано с пассивацией поверхности гидроокисными соединениями кобальта;

Некоторые свойства Ni—P сплавов, полученных химическим путем

$c_P, \%$	HV, ГПа	$\sigma_{в'}$, ГПа	$\delta, \%$	ρ , мкОм·м	$d, \frac{10^4}{г/см^3}$	$\alpha, 10^4, \frac{1}{°C}$	$\lambda, \frac{Вт}{(м \cdot °C)}$	σ , ГПа	E , ГПа	$V_{H_2}, \frac{см^3}{на 100 г осадка}$	$H_c, \frac{А/м}{кА/м}$	$B_m - H_c, Тл$	$B_r / (B_m - H)$
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,6	0,40	0,3
5	560	0,41	0,4	—	—	—	—	—	—	—	0,24	0,25	0,2
7	550	0,60	0,6	0,6	7,9	13	4,4—5,6	0,01—0,04 *	1200	20—30	0,16	0,11	0,3
9	520	0,75	0,8	1,3	—	—	—	—	—	—	0,08	0,07	0,15
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0

* Напряжения сжатия.

Таблица 28

Свойства сплава Ni—P в зависимости от температуры отжига

$t, °C$	HV, ГПа	σ , ГПа	$\delta, \%$	ρ , мкОм·м	$H_c, \frac{А/м}{кА/м}$		$B_r, Тл$		$B_r - H, Тл$	
					к	щ	к	щ	к	щ
20	5	0,60	0,4	1,3	—	0,33	—	45	—	0,014
200	530	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—
300	700	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—
400	950	—	—	0,8	11,2	11,2	0,085	0,30—0,33	0,15—0,17	0,34—0,37
600	670	0,47	2,0	0,7	—	—	—	—	—	—
700	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. к и щ — соответственно кислый и щелочной раствор.

Таблица 29

Составы растворов химического кобальтирования

Компонент	Содержание, г/л, компонента в растворе					
	1	2	3	4	5	6
Кобальт хлористый	30	30	30	25	37,5	37,5
Натрия гипофосфит	20	20	20	20	15	15
Натрий лимоннокислый	—	35	100	—	30—60 *	—
Калий, натрий виннокислый	200	—	—	—	—	100—300
Аммоний хлористый	50	50	50	40	40	40

* Лимонная кислота.

этим объясняется и смещение потенциала в область положительных значений (кривая 5). Скорость процесса определяется диффузией ионов кобальта, поступающих к поверхности электрода, поскольку скорость возрастает на 25—30 % при перемешивании раствора с частотой 2 с⁻¹ и зависит, как уже отмечено, от концентрации соли кобальта. С увеличением pH скорость процесса увеличивается, достигает максимума и далее имеет тенденцию к уменьшению (кривая 3); такой же характер изменения отмечен и для потенциала (кривая 5). Уменьшение скорости и смещение потенциала в область более положительных значений связаны с пассивацией поверхности электрода.

При химическом кобальтировании потенциал находится в пределах от —0,55 до —0,65 В.

Структура и свойства химически осажденного кобальта [49]. Покрyтия Со—Р с содержанием фосфора менее 6 % имеют кристаллическое строение и представляют собой твердый раствор замещения в гексагональном α -кобальте. Получены и аморфные осадки. Кристаллические сплавы имеют текстуру [0001],

Таблица 30

Параметры режима осаждения в растворах кобальтирования

Параметр	Значение параметра при использовании раствора					
	1	2	3	4	5	6
pH	9—10	9—10	9—10	8,5	8	8
$t_p, °C$	90—92	90—92	90—92	90	90	90
$v, \frac{мкм}{ч}$	7,6	16	8,7	10	7	6

Примечание. Указанных значений pH достигают введением в растворы 1—4 NH₄OH, в растворы 5, 6 — NaOH.

Таблица 31

Свойства покрытий с различным содержанием фосфора

ср, %	HV, ГПа	H_c , кА/м	$B_m - H$, Тл	$B_r/(B_m - H)$	Ra , мкм
3,8	4,7	13,4	1,015	0,52	—
5,3	6,3	13,3	1,027	0,55	—
6,0	6,6	13,8	1,150	0,59	0,4—0,7

$[10\bar{1}0]$, $[11\bar{2}0]$, $[11\bar{2}0] + [10\bar{1}0]$, степень совершенства которой и направление зависят от содержания фосфора. На снимках шлифов поперечного среза покрытий выявлены четкая столбчатая структура, перпендикулярная поверхности основы, и слоистость. Слоистость определяется колебаниями в распределении фосфора и гидроокисных соединений кобальта. Размер зерна составляет 2—30 нм. Особенно сильно влияют на размер зерна pH и концентрация гипофосфита.

Свойства покрытий в исходном состоянии зависят от содержания в них фосфора (табл. 31).

В зависимости от условий получения и толщины покрытия его магнитные характеристики могут изменяться в широких пределах; например, для магнитотвердых сплавов коэрцитивная сила 8—9,6 кА/м, для магнитомягких 0,08—0,96 кА/м [49]. Материалы такого рода представляют интерес для вычислительной, информационной техники, микроэлектроники.

В процессе термической обработки в сплавах Co—P происходят структурно-фазовые превращения. На рис. 26 приведены рентгенографические данные о структуре, твердости и магнитных свойствах сплава Co—P (6 % P) после термической обработки в вакууме в интервале температур 100—700 °C. При температуре 150—200 °C интенсивно выделяется водород и перераспределяются атомы в решетке α -твердого раствора. В этой области увеличиваются HV и H_c . При температуре 250—300 °C начинаются распад α -твердого раствора и выделение фазы Co_2P , имеющего ромбическую решетку ($a = 0,6608$ нм; $b = 0,5644$ нм; $c = 0,3512$ нм).

Модификационный переход α -твердого раствора в β -твердый раствор происходит при температуре 350—550 °C. Увеличение HV и H_c в области температур 200—450 °C связано с дисперсионным твердением из-за выделения фазы Co_2P и возрастанием напряжений в осадках. Релаксация этих напряжений и рекристаллизация при температуре отжига выше 500 °C вызывают уменьшение HV и H_c . Аналогичные зависимости от температуры нагрева выявлены для остаточной B_r и максимальной $B_m - H$ магнитной индукции и прямоугольности петли гистерезиса $B_r/(B_m - H)$.

Промышленная реализация процесса химического восстановления во многом определяется особенностями конструкции установок и линий. Хорошо зарекомендовали себя в условиях экс-

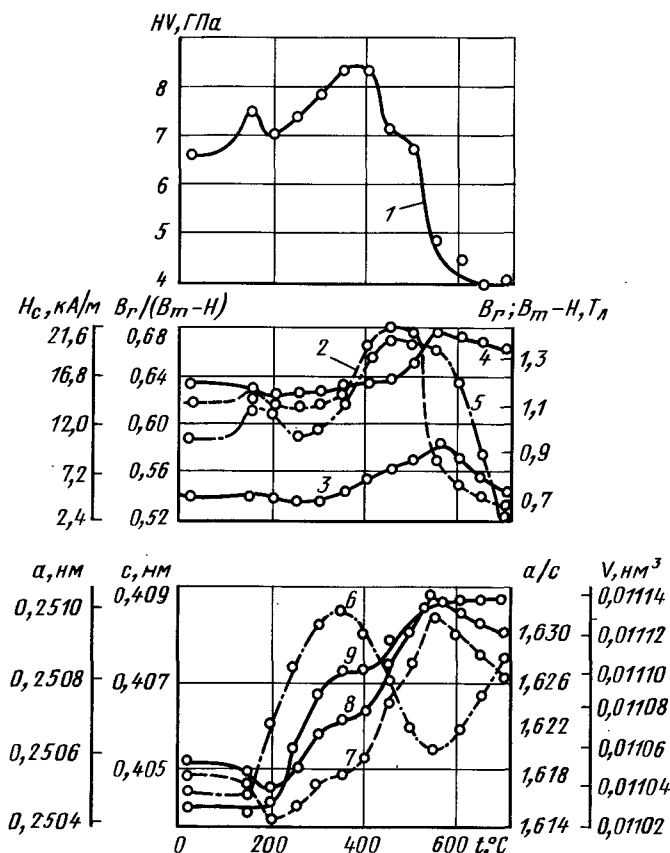


Рис. 26. Зависимость свойств покрытия Co—P при содержании фосфора 6 % от температуры нагрева при термической обработке:

1 — твердость; 2 — коэрцитивная сила; 3 и 4 — магнитная индукция соответственно остаточная и максимальная; 5 — прямоугольность петли гистерезиса; 6 и 7 — период решетки соответственно a и c ; 8 — отношение c/a ; 9 — объем V атома α -твердого раствора

плуатации промышленные установки УХН-901 и УХН-902 (конструкции А. К. Кольчевского) с многократным корректированием раствора. Основная особенность этих установок — ванна-реактор, состоящая из двух частей; одна часть обогревается паром, другая — охлаждается водой (рис. 27). Такая конструкция позволяет сохранять раствор в верхней горячей части в пригодном для эксплуатации состоянии и обеспечить эффективную анодную защиту. Частишки из горячего раствора, инициирующие процесс его разложения, оседают в нижней холодной части и не влияют на стабильность рабочего раствора.

Анодная поляризация титановой ванны-реактора внешним источником тока при потенциале $3 \pm 0,5$ В сохраняет ее поверхность в пассивном состоянии. Объем ванны УХН-901 составляет 175 л, площадь рабочей части — 105 дм². В свежем растворе плот-

Состав растворов химического никелирования

Компонент	Содержание, г/л, компонента в растворе				
	1	2	3	4	5
Никель хлористый (сернистый)	30	30	30	170	28—48
Натрия борогидрид	1,2	—	—	—	—
Тетраметиламмония борогидрид	—	15	—	—	—
Диэтиламинборан	—	—	2	—	—
Диметиламинборан	—	—	—	37	3—4,8
Натрия гидроокись	40	—	—	—	—
Кислота уксусная + натрий уксуснокислый	—	—	—	—	0,15—0,3 *
Этилендиамин (77 %-ый)	88	—	—	—	—
Аммония гидроокись	—	610	—	—	—
Аммоний хлористый	—	—	30	—	—
Калий лимоннокислый	—	—	60	—	—
Натрия тартрат	—	105	—	—	—
Свинец хлористый	$4 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
Меркаптобензотриазол	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Кислота борная	—	—	—	25	—

Примечание. Растворы 2—5 используют для металлизации поверхности неметаллов.

* моль/л.

ния восстановительной способности. Применяют и различные производные боразана (*R*-метил, этил, пропил и др.). В воде растворимы только метилзамещенные соединения. Диэтилборазан и изопропилборазан вводят растворенными в метиловом или этиловом спирте [29].

В зависимости от типа восстановителя $pH = 6,5 \dots 14$. В качестве источников ионов металлов для осаждения покрытия (никеля, кобальта и др.) применяют водорастворимые соли; используют комплексообразователи, буферные добавки, смачивающие агенты, стабилизаторы (соединения серы, неорганические соли, окислы, цианиды). Составы растворов химического никелирования с борсодержащими восстановителями приведены в табл. 32, параметры режима осаждения — в табл. 33.

В исходном состоянии [16] покрытия $Ni-B$ содержат до 10 % В, а также небольшие количества продуктов разложения стабилизаторов (сера, таллий, свинец и др.). От содержания бора зависит структура осадков: при отсутствии бора (электроосажденное покрытие) структура кристаллическая с очень сильно выраженной текстурой; при 4 % В — кристаллическая с сильно выраженной текстурой; при 7,5 % В — кристаллическая со слабой текстурой; при 11,4 % В — аморфная.

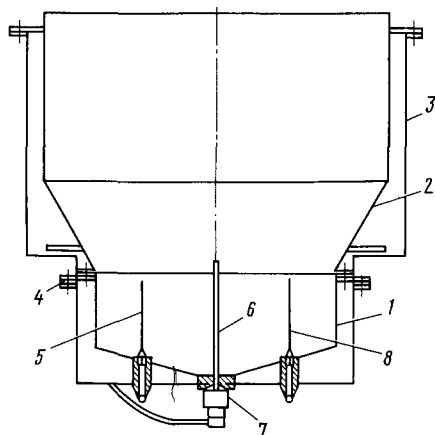


Рис. 27. Ванна-реактор:

1 — нижняя холодная часть; 2 — верхняя горячая часть; 3 — паровая рубашка; 4 — резиновая прокладка; 5, 8 — катоды; 7 — сливной патрубок; 6 — трубка подачи аммиака

ность анодного тока $0,2 \text{ А/дм}^2$; после продолжительной работы она возрастает до $0,8 \text{ А/дм}^2$, при этом потенциал поверхности ванны уменьшается до значения, при котором начинается химическое восстановление никеля.

По-видимому, это связано с необратимыми изменениями структуры и химического состава центров катализа в процессе анодной поляризации (Г. А. Садаков, А. К. Кольчевский). Об этом свидетельствует зависимость скорости восстановления никеля от потенциала (рис. 28, кривая 5). При смещении стационарного потенциала в положительную область в сплаве $Ni-P$ возрастает содержание фосфора и соответственно изменяется структура и размер зерна. Поляризационные кривые титана при различном соотношении площадей поверхности титана и сплава $Ni-P$ (рис. 28) позволяют сделать заключение, что уже при соотношении $S_{VTI-O} : S_{Ni-P} = 1 : 1$ защищаемая поверхность и сплав $Ni-P$ имеют одинаковые анодные характеристики. При закрытии поверхности титана сплавом на $1/50$ и $1/3$ поляризационные кривые сохраняют тот же вид, но значительно уменьшается анодный максимум на поляризационной кривой, связанный с электрохимическим процессом окисления водорода.

Никелирование (восстановитель — борсодержащие соединения) [16, 29, 49, 51]. В качестве восстановителей используют борогидрид К, Na ($NaBH_4$) и боразотные соединения — боразан $R_3N \cdot BH_3$, боразен $R_2N \cdot BH_2$, боразин $RN \cdot BH$ и боразол $(HN \cdot BH)_3$. Указанные соединения расположены в порядке уменьше-

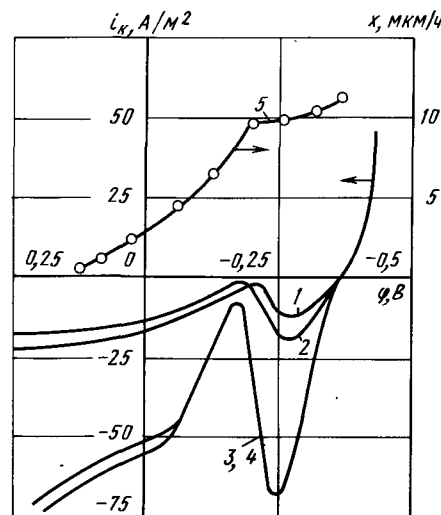


Рис. 28. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в растворе химического никелирования (электроды из сплава ВТ1-0) при различном соотношении площадей поверхности титана и нанесенного сплава $Ni-P$ (S_{VTI-O}/S_{Ni-P}):

1 — 50/1; 2 — 3/1; 3 — 1/1; 4 — 0/1; 5 — зависимость скорости химического осаждения сплава $Ni-P$ от потенциала ϕ

Таблица 33

Параметры режима химического никелирования

Параметр	Значения параметра при использовании раствора				
	1	2	3	4	5
pH	14	12,4	8—10	4,3	5—5,5
t_p , °C	95	40—50	66	18	70—75
v , мкм/ч	15	—	10	~2,5	20—25

Бор имеет небольшой атомный радиус (0,097 нм) и образует с переходными металлами твердые растворы внедрения. Покрываются Ni—В в исходном состоянии имеют слоистую структуру. Как полагают некоторые исследователи, интенсивность чередования слоев связана с изменением соотношения скоростей реакций восстановления металла и бора.

В табл. 34 приведены свойства (электрические, магнитные, физико-механические, теплофизические) покрытий Ni—В. Пайка химически восстановленного покрытия Ni—В не вызывает затруднений. По краевому углу смачивания припоем это покрытие немного уступает меди и несколько превосходит сплав Ni—Р.

В табл. 35 и 36 приведены состав и свойства покрытий Ni—В. Как видно из табл. 36, с уменьшением содержания бора сопротивление уменьшается, твердость не изменяется, а напряжения в покрытии увеличиваются.

Структура сплавов Ni—В существенно изменяется в результате термической обработки. Термообработка до 200 °C не меняет структуру. В области температуры 300 °C образуется фаза орторомбического борида Ni_3B ($a = 0,4392$ нм; $b = 0,5223$ нм; $c = 0,6615$ нм), а около 400 °C тетрагональная фаза Ni_2B . Термообработка при температуре выше 600 °C приводит к исчезновению слоистости — на микрофотографиях выявлены две фазы: металлического никеля и бориды никеля.

Некоторые свойства покрытий Ni—В после отжига приведены в табл. 34. Под влиянием структурно-фазовых превращений, происходящих в период отжига, изменяются свойства покрытий сплавом Ni—В: твердость, износостойкость, магнитные характеристики, сопротивление коррозионному разрушению, удельное электрическое сопротивление и др. Увеличение твердости связано с перестройкой β -твердого раствора никеля, зародышеобразованием и выделением фазы боридов, а дальнейшее уменьшение твердости — с процессом рекристаллизации.

Кобальтирование (восстановитель — борсодержащие соединения [49]). Химически осажденные осадки кобальта содержат 1—15 % бора.

В исходном состоянии сплавы Co—В представляют собой сочетание аморфной и кристаллической фаз (твердый раствор

Таблица 34

Свойства покрытий Ni—В

Показатель	Значения показателя	
	до термообработки	после термообработки при температуре 300 °C
d , г/см ³	7,72—8,25	7,82
$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	8,3—12,1	10,8—13,6
ρ , мкОм·м	1,9—10,0	1,35—2,0
Контактное сопротивление, мм·Ом	15	—
HV, ГПа	5,0—7,5	10,0—12,5
E , ГПа	123,0	178,2
σ_B , ГПа	0,2—0,8	—
δ , %	0,4—6	—
Потери массы, мг/см ² (контрпара — отожженная сталь 45; продолжительность работы контрпары — 50 ч)	—	0,4 (при 550 °C)
σ , ГПа (растяжение)	0,03—0,3	—
Прочность сцепления со сталью, ГПа	0,08—0,12	—
a , нм (1 % В)	0,35126	—
Коэффициент пайки при содержании бора, %:		
2,54	1,0	—
7,0	0,6	—
H_c , кА/м, при содержании бора, %:		
4,3	6,4	7,9
5,7	7,6	7,2
6,4	—	12,7 (при 250 °C)
$B_m - H$, Тл, при содержании бора, %:		
4,3	0,0350	0,0850
5,7	0,0150	0,0200
6,4	—	0,0010
$B_r/(B_m - H)$; при содержании бора, %:		
4,3	0,25	0,35
5,7	0,10	0,4
6,4	—	0,6
Содержание водорода на 100 г покрытия, см ³	200	—
Температура плавления, °C	1060—1350	—

Таблица 35

Состав растворов для получения покрытий Ni—В

Компонент	Содержание, моль/л, компонента в растворе	
	1	2
Никель хлористый	0,126	0,126
Диметиламиноборан	0,06	0,06
Кислота малоновая	0,378	—
Кислота аминомалоновая	—	0,221
Таллия нитрат	70 *	—

Примечание. Для раствора 1 pH = 6 7, для раствора 2 pH = 8 ... 10; температура растворов 1 и 2 70 °C.

* мг/л.

Таблица 36

Некоторые свойства покрытий Ni—В при различном содержании бора

Раствор	pH	Содержание бора, %	ρ , мкОм·м	HV, ГПа	σ , ГПа
1	6	2,7	13,6	—	0,040
	7	2,4	7,9	7,3	0,027
2	8	2,1	4,6	—	0,076
	9	1,5	3,7	7,4	0,089
	10	0,7	4,4	—	0,089

внедрения бора и водорода в гексагональный α -кобальт) и имеют столбчатую структуру поперечного среза.

Некоторые физико-химические свойства покрытий Co—В даны в табл. 37.

В процессе термической обработки в сплаве Co—В происходят структурно-фазовые превращения (при температуре 215 и 425—460°С). Экзотермический эффект при температуре около 215°С соответствует распаду твердого раствора внедрения бора и водорода в α -Co с выделением фазы Co_3B , имеющей орторомбическую решетку ($a = 0,4408$ нм; $b = 0,5225$ нм; $c = 0,6629$ нм). Фаза Co_2B с тетрагональной решеткой ($a = 0,5013$ нм; $c = 0,4216$ нм) выделяется в области температур 425—460°С (табл. 38).

Никелирование (восстановитель — гидразин [26]). Из растворов, содержащих гидразин в качестве восстановителя, получают никелевые, кобальтовые, золотые, серебряные, медные, платиновые, палладиевые покрытия. В табл. 39, 40 приведены составы растворов и параметры режима осаждения никеля. Эти растворы

Таблица 37

Некоторые свойства покрытий Co—В

Показатель	Значения показателя	
	до термообработки	после термообработки
d , г/см ³ (7—8 % бора)	6,5—6,8	—
Содержание водорода на 100 г покрытия, см ³	480—500	2—5 (300—400°С)
HV, ГПа	4,0—7,4	12,7 (300—500°С); 0,7—7,5 (500—600°С)
H_c , кА/м	6,4	15,1 (350—400°С)
$B_m - H$, Тл	0,1030	0,0900 (350—400°С)
$B_r/(B_m - H)$	0,25	0,6 (350—400°С)

Примечания: 1. В скобках указана температура термообработки.
2. Пористость покрытий меньше пористости электроосажденных покрытий.

Изменение структуры сплава Co—В при отжиге

Таблица 38

Температура отжига, °С	Структура при содержании бора, %	
	4	7—8
До 200	Аморфная + кристаллическая	Аморфная (в исходном состоянии)
250—350	Co + Co_3B	Co + Co_3B + Co_2B
400—700	—	Co + Co_3B + Co_2B

часто применяют в гальванопластике для нанесения проводящих слоев. Никелирование начинается при $t_p > 70$ °С. Концентрации основной соли никеля, комплексобразователя и восстановителя должны соответствовать соотношению 1 : 1 : 20 для раствора 1 и 1 : 4 : 200 для раствора 2. При pH = 10 никель практически не восстанавливается; при pH > 13 возможно самопроизвольное разложение раствора.

Осадки никеля толщиной 0,1 мкм содержат 0,1—2,0% H_2 , примерно по 2,5% N_2 и O_2 и имеют кристаллическую структуру. Коэффициентная сила пленки толщиной около 0,1 мкм составляла 11,2—17,6 кА/м, прямоугольность петли гистерезиса $\approx 0,9$. Электрическая проводимость такая же, как у катаного никеля. Осадки хрупкие, со значительными напряжениями, недостаточно устойчивы к коррозии.

Рекомендуемый раствор меднения готовят смешением при $t_p = 70 \dots 100$ °С трех растворов: 1) 5 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 100 мл/л NH_4OH (25%); 2) 19 г/л $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 3) 2 г/л NaOH.

Для серебрения применяют растворы: 1) 25 г/л AgNO_3 , 50 мл/л NH_4OH (25%), 9,5 г/л $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и 10 мл/л NH_4OH (25%); 2) 10 г/л AgNO_3 , 17 мл/л NH_4OH (25%), 20 г/л $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и 5 г/л NaOH.

Существует ряд гипотез о механизме химического осаждения металлов различными восстановителями, например, восстанов-

Таблица 39

Составы растворов для никелирования

Компонент	Содержание, моль/л, компонента в растворе	
	1	2
Гидразин	0,4—2,0	3—6
Никеля хлорид	0,02—0,1	0,015—0,03
Калий, натрий виңнокислый	—	0,06—0,12
Натрия цитрат	0,02—0,1	—

Таблица 40

Параметры режима осаждения никели

Параметр	Значения параметра при осаждении в растворе	
	1	2
pH	11—12	11,5—13,0
v , мкм/ч	1,2—1,5	1,6—2,0

Примечание. Температура раствора 95°С.

ление атомарным водородом, гидрид-ионом, электронами, непосредственным взаимодействием ионов металла с молекулой восстановителя [15, 16, 26, 29, 49, 51]. Окислительно-восстановительный процесс химического восстановления металлов протекает между катализатором и водным раствором, содержащим восстановитель, соли восстанавливаемых металлов, комплексообразователь и буферную систему.

Рассмотрим механизм восстановления металлов в кислой и щелочной средах без наложения электрического тока на примере химического никелирования (табл. 41). На каталитический процесс химического восстановления влияют все компоненты водного раствора. Ион водорода гидратирован, причем среди его гидратов преобладает ион $4\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$. Имеются сведения о существовании весьма стабильной частицы $3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-$ — гидратированного гидроксил-иона (Р. Белл). Для упрощенного написания этих ионов воспользуемся выражениями $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$ (для протона) и $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-$ (для гидроксил-иона). Реагирующие вещества поступают на катализатор диффузией и адсорбируются. Адсорбированные ионы водорода или гидроксила взаимодействуют с буферными соединениями раствора, как бы высвобождая молекулу воды для взаимодействия с восстановителем.

В кислой среде из зоны реакции удаляется избыток ионов водорода, а в щелочной — избыток гидроксил-ионов; это предохраняет поверхность от растворения кислотой или пассивации.

В результате протекания базисной реакции между гипофосфитом и водой образуются продукты $(\text{H} + \text{H}^+ + e)_{\text{адс}}$, находящиеся на поверхности в метастабильном состоянии.

Продукты базисной реакции $(\text{H} + \text{H}^+ + e)$, адсорбированные на никеле, образуют метастабильный поверхностный гидрид NiH_2 с металлической и ионной связью. Продолжительность образования на катализаторе $(\text{H} + \text{H}^+ + e)_{\text{адс}}$ соответствует индукционному периоду процесса, продолжительность которого зависит от концентрации компонентов и условий.

Реакция деструкции фосфорноватистой кислоты быстрее протекает в более кислой среде, определяющей повышенное содержание фосфора. Фосфор на поверхности не образует самостоятельной фазы.

При отсутствии в растворе ионов никеля на поверхности катализатора выделяется только газообразный водород. Ион никеля участвует во взаимодействии с $(\text{H} + \text{H}^+ + e)_{\text{адс}}$ (гидрид NiH_2 в метастабильном состоянии) по реакции обменного разложения с образованием никеля, водорода и иона водорода.

Никель и фосфор взаимодействуют, образуя твердый раствор замещения или интерметаллическое соединение нестехиометрического состава. Фосфор ингибирует рост кристаллитов никеля, поэтому покрытия Ni—P имеют мелкозернистую структуру.

Образование метастабильного $(\text{H} + \text{H}^+ + e)_{\text{адс}}$ (неустойчивого гидрида) — основная особенность процесса химического вос-

3* Схема химического восстановления никеля гипофосфитом

Таблица 41

Стадия процесса	Реакция
Адсорбция гипофосфита, гидратированных ионов водорода и гидроксила	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{PO}_2^- &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^{\text{адс}} \\ \text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+ &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+_{\text{адс}} \\ \text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^- &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-_{\text{адс}} \end{aligned}$
Взаимодействие гидратированных ионов с компонентами буферной системы	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+_{\text{адс}} + \text{A}^- &\rightarrow \text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+_{\text{адс}} \dots \text{A}^- \\ \text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-_{\text{адс}} + \text{NH}_4^+ &\rightarrow \text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-_{\text{адс}} \dots \text{NH}_4^+ \end{aligned}$
Взаимодействие гипофосфита с водой — базисная реакция (медленная стадия)	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+_{\text{адс}} &\dots \text{A}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{HA} + [\text{H} + \text{H}^+ + e]_{\text{адс}} \\ \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-_{\text{адс}} &\dots \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{NH}_4\text{OH} + [\text{H} + \text{H}^+ + e]_{\text{адс}} \end{aligned}$
Деструкция и восстановление молекулы гипофосфита	$\begin{aligned} \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_2^- &\rightarrow \text{H}_3\text{PO}_{\text{адс}} \rightarrow [\text{POH} \dots \text{H}_3\text{O}]_{\text{адс}} \\ [\text{POH} \dots \text{H}_3\text{O}]_{\text{адс}} &+ [\text{H} + \text{H}^+ + e]_{\text{адс}} \rightarrow [\text{P} \dots 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{адс}} + 0,5\text{H}_2 \\ &[\text{H} + \text{H}^+ + e]_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2 \end{aligned}$
Образование газообразного водорода и никеля	$\begin{aligned} \text{NiL} &\rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{\text{адс}} + \text{L}^{2-} \\ \text{Ni}^{2+}_{\text{адс}} + [\text{H} + \text{H}^+ + e]_{\text{адс}} &\rightarrow \text{Ni}^+_{\text{адс}} + 0,5\text{H}_2 + \text{H}^+ \\ \text{Ni}^+_{\text{адс}} + [\text{H} + \text{H}^+ + e]_{\text{адс}} &\rightarrow \text{Ni}^0_{\text{адс}} + 0,5\text{H}_2 + \text{H}^+ \end{aligned}$
Образование покрытия Ni—P	$n\text{Ni}_{\text{адс}} + m[\text{P} \dots 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{адс}} \rightarrow [\text{Ni}_n\text{P}_m] + 2n\text{H}_2\text{O}$
Примечание. L — лиганд.	

Растворы для нанесения электропроводных слоев SnS

Компонент	Содержание компонента, г/л, в растворе	
	I	II
Олово двухлористое	5,8	5,5
Тиомочевина	35—45	50
Кислота серная (1,84 г/см ³)	30—40	—
Кислота винная	—	35
ПАВ «Прогресс»	—	1 *

П р и м е ч а н и е. Температура раствора I 18—25 °С, раствора II 60—70 °С; продолжительность выдержки 15—30 мин; S/V = 3 : 1 дм²/л; толщина покрытия ≈ 1 мкм.

* мл/л.

Электропроводный слой CuS осаждают из раствора, г/л : медь сернокислая 5; натрий уксуснокислый 150; тиомочевина 1,0—1,5 ($t_p = 60 \dots 70^\circ \text{C}$; $\tau = 45 \dots 60$ мин).

Растворы для осаждения сульфидов металлов малостабильны и, как правило, разового использования.

В последнее время применяют адсорбционный метод [11] нанесения CuS последовательным погружением изделия в раствор соли меди, воду и раствор сульфида натрия. Проводимость пленки регулируют многократным проведением этих операций.

Для нанесения соединения PbSe разработан раствор, моль/л: свинец азотнокислый 0,01; натрий лимоннокислый 0,04; $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$ 0,03; гидразин 0,01 ($\text{pH} = 7,8$; $t_p = 25^\circ \text{C}$).

На поверхность неметаллов можно наносить электропроводный слой: распылением металла в вакууме; термическим восстановлением металлов из их соединений; нанесением паст с последующим отжигом; нанесением пленок из окислов металлов с последующим восстановлением; распылением расплавленных металлов. Применяют композиции из пластмасс и неорганических материалов с порошками электропроводных материалов. Эти методы в гальванопластике используют реже, чем методы, описанные выше.

становления. Эту особенность подтверждают результаты электрохимических исследований — зависимость стационарного потенциала от концентрации гипофосфита, ионов никеля, показателя pH (см. рис. 19—21, 24), образование максимума на анодных кривых (см. рис. 28), соответствующего окислению водорода.

Нанесение электропроводных слоев опудриванием поверхности порошком или обработкой суспензией. Очищенный, промытый, высушенный порошок графита наносят на поверхность формы кистью или ватным тампоном. Поверхность тщательно обрабатывают до блеска. Избыток графита сдувают воздухом. Так же наносят порошки меди, никеля, серебра, бронзы (дисперсность от 2 до 60 мкм). Для увеличения проводимости металлических порошков их обрабатывают раствором азотнокислого серебра 1—5 г/л. Металлическое серебро выделяется на поверхности в результате внутреннего электролиза.

Используют порошки графита, никеля, меди в виде суспензий в органических жидкостях (например, в бутилацетате, этилацетате, ацетоне, бензине и др.). Суспензию наносят кистью или окунают в нее изделие. Растворитель для неметаллического изделия подбирают таким образом, чтобы его поверхность частично растворялась или травилась.

Известно применение карбонильного никеля или железа в дихлорэтане, бутилацетате.

Используют серебряную краску, растворенную в бутилацетате, метилэтиловом кетоне. Ее наносят из пистолета. Качество осаждения оценивают визуально. Дефекты исправляют кистью с помощью пчелиного воска и порошка серебра.

Нанесение халькогенидных слоев. Нанесение электропроводных слоев PbS, CuS, SnS, CdS выполняют с использованием растворов с тиомочевинной [10, 12, 37].

При нанесении PbS смешивают при $t_p \approx 20^\circ \text{C}$ равные части трех растворов: свинец азотнокислый (60 г/л), натрий гидроксид (120 г/л), тиомочевина (40 г/л). По другому способу после обработки неметаллической поверхности в растворах соли свинца или сульфида натрия и промывания в воде электропроводный слой осаждают из раствора состава, г/л: соль свинца (ацетат, нитрат) 1,5—2,0; калий гидроксид 20—30; тиомочевина 20—30; $t_p = 20 \dots 25^\circ \text{C}$; $\tau = 20 \dots 30$ мин.

Для нанесения SnS рекомендуют растворы, составы которых даны в табл. 42.

При нанесении CdS рабочий раствор рекомендуется готовить смешением растворов 0,1 моль/л соли кадмия (нитрат, хлорид, ацетат, сульфат, иодид), 14 моль/л гидроксида аммония, 0,5 моль/л тиомочевины и 0,5 моль/л гидроксида натрия. Для осаждения CdS используют раствор состава, моль/л (г/л): соль кадмия 10^{-3} (1,8); тиомочевина 10^{-2} (0,8); гидроксид аммония 10^{-1} (3,5); $\text{pH} = 12,4$; $t_p = 18 \dots 20^\circ \text{C}$, $\tau = 2 \dots 24$ ч; толщина покрытия 50—150 нм.

ГЛАВА 4

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

4.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Физико-химические свойства электролитов определяют параметры процесса электролитического осаждения металлов и сплавов;

растворимость солей (их концентрация в электролите) влияет на максимальную силу тока осаждения, т. е. производительность процесса;

плотность и вязкость определяют скорость фильтрации, электрическую проводимость, массоперенос;

теплоемкость учитывают при расчете теплового баланса ванн, расхода теплоты на нагревание, расхода хладагента и пр.;

коэффициент диффузии ионов непосредственно связан с силой предельного тока;

электрическую проводимость электролита используют при расчете расхода электроэнергии в процессе осаждения металлов;

поверхностное натяжение характеризует смачиваемость поверхности катода и определяет качество осадков (пористость, дендриты, питтинги).

Сведений о физико-химических свойствах электролитов как многокомпонентных систем очень мало. Приведем такого рода сведения для электролитов сернокислого меднения, сернокислого и сульфаминовокислого никелирования.

Сернокислые электролиты меднения. Растворимость c_0 (г/л) сульфата меди при $t_0 = 25^\circ \text{C}$ уменьшается с увеличением концентрации c_k серной кислоты (г/л):

c_k	0	20	40	60	100	150
c_0	352	330	309	294	264	230

Вязкость (динамическая) раствора соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (83 г/л) составляет 0,136 сПа·с при температуре $t_0 = 20^\circ \text{C}$. Коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ раствора соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,5; 1,0 и 1,2 моль на 1000 г соответственно равен 0,0620; 0,0423 и 0,0388.

Удельная электрическая проводимость зависит от концентрации серной кислоты c_k и соли меди c_0 (табл. 43). Число переноса при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 125, 250 и 374 г/л соответственно составляет 0,328; 0,304 и 0,286.

Таблица 43

Электрическая проводимость сернокислого электролита меднения

c_k , г/л	$\kappa \cdot 10^{-2}$, См/м, при c_0 , г/л			
	0	157	235	275
130	1,534	1,938	2,134	2,236
150	1,370	1,730	1,905	1,997

Таблица 44

Растворимость NiSO_4 и NiCl_2

t_0 , $^\circ\text{C}$	Растворимость NiSO_4 , г на 100 г воды	t_0 , $^\circ\text{C}$	Растворимость NiCl_2 , г на 100 г воды
20	38,4	25	65,6
30	44,1	28,8	71,2
40	48,2	50	76,0
50	52,8	64,3	86,5
60	56,9	75	86,2
70	61,0		

Таблица 45

Плотность и вязкость электролита

Электролит	t_0 , $^\circ\text{C}$	d , г/см ³	η , сПа·с	ν , см ² /с
Сернокислый (250 г/л)	21	1,25	0,334	0,0267
	50	1,242	0,156	0,0125
Хлористый (215 г/л)	21	1,95	0,201	0,0168
	50	1,184	0,110	0,0093

Сернокислые электролиты никелирования. Растворимость сернокислого и хлористого никеля, а также плотность и вязкость зависят от температуры электролита t_0 (табл. 44, 45). Хлористый никель растворяется лучше, чем сернокислый.

Значения коэффициента диффузии D (при $t_0 = 20^\circ \text{C}$) и средние значения коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ солей никеля (при $t_0 = 25^\circ \text{C}$) указаны в табл. 46 и 47. Хлористые электролиты более активны, чем сернокислые, и имеют более положительные потенциалы при равных концентрациях.

Электрическая проводимость никелевых электролитов, применяемых при рафинировании, 15,4—20,2 См/м. Добавки NaCl и

Таблица 46

Коэффициент диффузии солей никеля

Концентрация, моль/л	$D \cdot 10^5$, см/с	
	NiSO_4	NiCl_2
2,0	0,460	0,887
4,0	0,410	0,888
6,0	0,370	—
8,0	—	0,894

Таблица 47

Коэффициент активности солей никели

Концентрация, моль/г	Значения $\gamma_{\pm}$	
	NiSO_4	NiCl_2
1,0	0,0426	0,536
2,0	0,0343	0,906
2,5	0,0357	1,236

Na_2SO_4 увеличивают электрическую проводимость электролитов, но при этом обедняется ионами Ni^{2+} прикатодный слой, что ограничивает применение тока больших плотностей.

Сульфаминовокислые электролиты никелирования. Сульфаминовая кислота [77] — негигроскопичное, кристаллическое вещество, плавящееся с разложением на SO_2 , SO_3 , H_2O , NH_3 и N_2 при температуре 210°C ; плотность $2,03\text{ г/см}^3$. Кристаллическая сульфаминовая кислота имеет амфотерную структуру ($\text{NH}_3^+ \text{SO}_3^-$); это подтверждают различные методы — рентгеноструктурный, нейтронной дифракции, инфракрасной спектроскопии. Сульфаминовая кислота кристаллизуется в простой орторомбической ячейке, содержащей восемь молекул со следующими параметрами решетки: $a = 0,812\text{ нм}$; $b = 0,807\text{ нм}$; $c = 0,926\text{ нм}$.

Сульфаминовая кислота умеренно растворима в водных растворах; в 100 г воды при температуре 20 и 80°C растворяется соответственно $21,3$ и 47 г кислоты. Растворимость уменьшается в присутствии серной кислоты; сульфаминовая кислота хорошо диссоциирует. Сульфаминовая кислота и ее соли понижают температуру замерзания воды на $1\text{—}3^\circ\text{C}$ при концентрации соли $0,1\text{—}1,5\text{ моль/л}$; коэффициент активности сульфаматов линейно уменьшается от $0,6$ до $0,05$ с ростом концентрации соли в растворе от $0,1$ до $2,0\text{ моль/л}$.

В водных растворах сульфаминовая кислота подвергается гидролизу по реакции: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_3^-$. Эта реакция протекает медленно в холодных растворах, скорость реакции увеличивается при температуре 50°C и становится очень большой при 80°C . Так, 10% -ный раствор кислоты при температуре 80°C гидролизует на 40% . Гидролиз ускоряется при увеличении концентрации сульфаматов и кислотности и совсем не происходит в щелочных растворах. Гидролиз сульфаминовой кислоты катализируется ионами тяжелых металлов, например ионами никеля, но несколько тормозится при увеличении концентрации сульфаминовокислого никеля.

В водных растворах сульфаминовая кислота ведет себя как одноосновная. Водородный показатель растворов, содержащих $0,01$; $0,1$ и $1,0\text{ моль/л}$ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, соответственно равен $2,02$; $1,18$

и $0,41$. Константа диссоциации кислоты в водных растворах, определенная методом электродвижущих сил, составляет $\approx 0,1$ при температуре 25°C .

Сульфаминовые соли никеля, кобальта, железа и других металлов получают по реакции взаимодействия соответствующего карбоната с сульфаминовой кислотой. Сульфаминовокислый никель и кобальт (и, по-видимому, сульфаминовокислое железо) кристаллизуются с четырьмя молекулами воды. Температура плавления кристаллического сульфаминовокислого никеля около 125°C , растворимость 900 г/л . Кроме основной сульфаминовокислой ртути, все известные соли сульфаминовой кислоты хорошо растворяются в воде. С кобальтом сульфаминовая кислота образует комплексные соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2\text{SO}_3)](\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Полагают возможность образования комплексов с Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} и Ag^+ . Образование аммиакатных комплексов никеля в сульфаминовокислых ваннах подтверждают результаты исследований методом электронной спектроскопии.

Зависимости на рис. 29 отражают изменение свойств водных растворов сульфаминовой кислоты и ее солей при изменении концентрации. С увеличением концентрации плотность растворов линейно растет (это используют для аналитических целей в практической гальванотехнике); вязкость растворов также увеличивается. По электрической проводимости можно судить о том, что для электролитов оптимальное содержание сульфаматов $2\text{—}3\text{ моль/л}$.

Поверхностное натяжение сульфаминовокислого электролита увеличивается с ростом концентрации основного компонента и достигает постоянной величины при его содержании более 600 г/л (рис. 30). Поверхность изделий в концентрированных электролитах плохо смачивается, поэтому в их состав вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), например натрия лаурилсульфат, оксиэтилированный натрия лаурилсульфат, «Прогресс», сульфозоксилаты. Хорошее качество толстых осадков никеля (без пittingа, с минимальной пористостью) получают при $\gamma = 50\text{—}60\text{ мН/м}$. Наиболее эффективная из испытанных добавок — сульфозоксилаты.

Плотность практически линейно зависит от концентрации $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Излом кривой $d = f(c)$ соответствует содержанию основного компонента $500\text{—}550\text{ г/л}$.

Падение напряжения при электроосаждении из-за недостаточно высокой электрической проводимости электролита составляет около 50% от падения напряжения на контактах ванн. Зависимость электрической проводимости от концентрации основного компонента $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет максимум при его содержании $400\text{—}600\text{ г/л}$, что соответствует аналогичным данным для чистого сульфаминовокислого никеля (см. рис. 30 и 29, в).

Следует отметить, что появление максимумов на кривых $\kappa = f(c)$ и $\gamma = f(c)$, а также излома на кривой $d = f(c)$ при со-

держании $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в электролите 350—700 г/л (см. рис. 30) указывает, по-видимому, на образование соединений комплексного характера с анионами или амфотерными молекулами $(\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-)$ сульфаминовой кислоты.

Буферные свойства сульфаминовоокислого электролита влияют на стабильность pH в процессе осаждения металлов и сплавов. Исследования проведены с сульфаминовоокислым и серноокислым электролитами (рис. 31). Длина пологого участка кривых в начале титрования определяется содержанием кислот в электролите. Наиболее устойчив режим процесса, когда pH не достигает точки эквивалентности, соответствующей $\text{pH} \approx 4,0$.

Влияние борной кислоты как буферной добавки незначительно [50]; она адсорбируется на катоде и может изменять структуру никеля.

Известны данные по гидролизу сульфаминовоокислых электролитов для осаждения никеля.

Гидролиз никелевого электролита при температуре 50—60° С и $\text{pH} = 2,5 \dots 4,0$ протекает медленно; в ванне объемом 475 л ($t_0 = 52^\circ \text{C}$) в течение 5 мес концентрация ионов аммония увеличивается от 0,075 до 0,3 г/л. После 5 лет работы с электролитом концентрация ионов аммония и сульфата увеличилась соответственно менее чем на 0,16 и 0,83%. В концентрированных сульфаминовоокислых электролитах протеканию гидролиза препятствует увеличение pH и концентрации соли никеля.

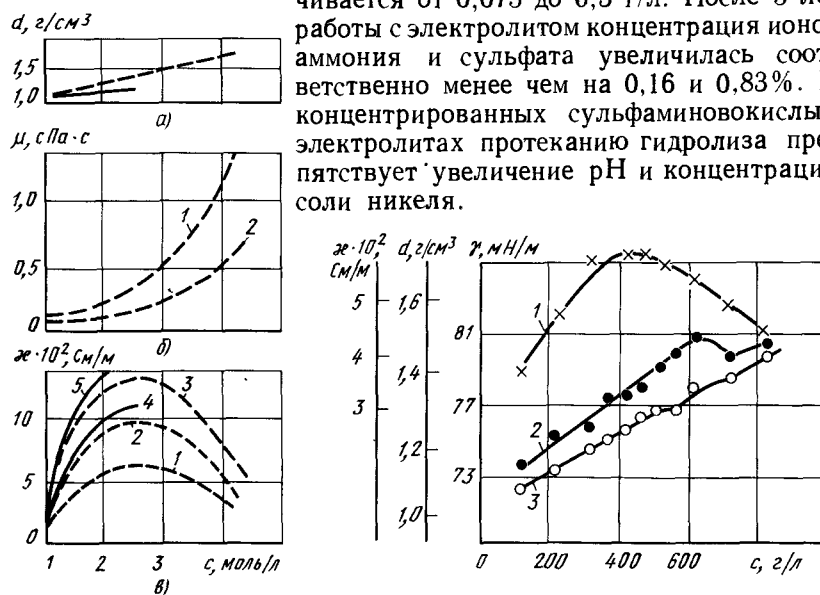


Рис. 29. Зависимости плотности d (а), вязкости μ (б) и электрической проводимости κ (в) от концентрации c сульфаминовой кислоты (сплошные линии) и сульфаминовоокислых солей никеля, кобальта, железа (штриховые линии):

1, 4 — при 25° С; 2, 5 — при 50° С; 3 — при 75° С

Рис. 30. Зависимость электрической проводимости κ (кривая 1), поверхностного натяжения γ (кривая 2) и плотности d (кривая 3) от концентрации c сульфаминовоокислого никели (состав электролита: 20 г/л никеля хлористого, 30 г/л кислоты борной; $\text{pH} = 4,0$; $t_0 = 20^\circ \text{C}$)

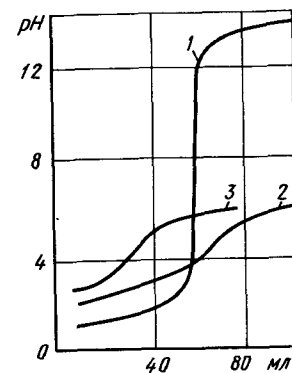


Рис. 31. Кривые потенциметрического титрования соляной кислоты (1), сульфаминовоокислого (2) и серноокислого (3) электролитов гидроокисью натрия ($c = 0,1$ моль/л; 1 — 0,1 моль/л HCl ; 2 — 450 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3 ($t_0 = 50 \dots 60^\circ \text{C}$); 3 — 350 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3 ($t_0 = 50 \dots 60^\circ \text{C}$))

Никелевый сульфаминовоокислый электролит, содержащий ионы хлора, почти не подвергается гидролизу при температуре 50—60° С и $\text{pH} \approx 3,5$; при температуре электролита 80° С скорость гидролиза составляет 7—8%. Сульфаминовоокислые электролиты мало гидролизуются и могут длительное время находиться в эксплуатации.

Механизм гидролиза можно описать реакциями: $\text{NH}_3^+\text{SO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{SO}_3$; $\text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_3^-$. Первая из этих реакций протекает медленно, вторая — быстро.

Недиссоциированные молекулы сульфаминовой кислоты в амфотерной форме подвергаются мономолекулярному разложению (первая реакция), продукты которого быстро взаимодействуют с водой (вторая реакция).

4.2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА

В гальванопластике в основном используют процесс электроосаждения металлов и сплавов из водных растворов. В прикладной электрохимии известны электролиты для осаждения 30 металлов и примерно 180 двойных сплавов [5, 6]; проводят исследования по получению сплавов из трех и четырех компонентов.

В практической гальванопластике применяют электролиты меднения, никелирования; реже используют кобальтирование, железнение или осаждение сплавов Ni-Co , Ni-Fe , Ni-Mn . В специальных случаях применяют электролиты для осаждения золота, серебра, палладия и ряда других редких и цветных металлов.

Другие электрохимические процессы медленно внедряются в гальванопластику из-за отсутствия разработанной технологии осаждения толстых пластичных ненапряженных слоев металлов и сплавов, недостатка информации о физико-механических,

электрических свойствах, коррозионной стойкости и др., отсутствия специального технологического оборудования.

Электролитическое осаждение никеля. Известны кислые и щелочные никелевые электролиты. Из кислых электролитов чаще применяют хлористые, сернокислые и сульфаминовокислые (сульфаматные), борфтористоводородные, кремнийфтористоводородные. Щелочные электролиты (цитратные, тартратные, этилендиаминовые) на практике используют редко. В промышленной гальванопластике применяют никелевые сульфаминовокислые и сернокислые электролиты.

В табл. 48 приведены составы некоторых электролитов и физико-механические свойства полученных из них осадков никеля, а в табл. 49 — физические свойства этих осадков. Физико-механические и физические свойства электроосажденного никеля изменяются в широких пределах в зависимости от природы электролита, состава, условий осаждения. Так, твердость, HV может изменяться от 1,3 до 5,0 ГПа, а напряжения σ в осадке — от 0,3 до 1,4 ГПа [64, 74, 78].

На рис. 32 показаны пределы изменения напряжений в осадках, полученных из некоторых никелевых электролитов. Для гальванопластики по значению σ пригодны электролиты 2—4, 6 и 7; для осадков из этих электролитов $\sigma \approx 0$. Рассеивающая способность цитратных, фтороборатных и хлоридных электролитов никелирования при $i_k = 4,3 \text{ А/дм}^2$ приблизительно одинаковая, но больше, чем у сульфаминовокислых и ацетатных, в свою очередь превосходящих в этом отношении сернокислые электролиты.

Применяют *сульфаминовокислые электролиты* с концентрацией основного компонента (сульфаминовокислого никеля) 150—350 и 400—800 г/л; первые из них можно отнести к низкоконтентрированным, вторые — к высококонтентрированным электролитам. Составы некоторых сульфаминовокислых электролитов приведены в табл. 50. Они содержат соль никеля, борную кислоту, хлористый никель, антипиттинговую добавку, уменьшающую внутренние напряжения растяжения.

Сульфаминовокислые электролиты имеют несколько большую рассеивающую способность, чем сернокислые электролиты. В табл. 51 указана рассеивающая способность двух сульфаминовокислых электролитов и сер-

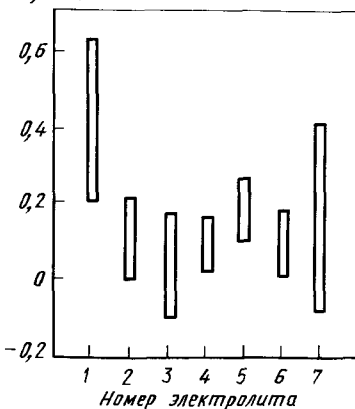


Рис. 32. Пределы изменения напряжений σ в осадках, полученных из некоторых никелевых электролитов:

1 — хлористый; 2 — фтороборатный; 3 — сульфаминовокислый; 4 — сульфаминовокислый фтороборатный; 5 — сернокислый; 6 — сульфаминово-сернокислый; 7 — сернокислый с блескообразователем

Таблица 48

Состав никелевых электролитов и некоторые физико-механические свойства осадков

Электролит	Компонент	Концентрация, г/л	pH	t_g , °C	i_k , А/дм ²	HV, ГПа	σ_B , ГПа	δ , %	σ , ГПа
Сернокислый ¹	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	330	1,5—4,5	45—65	2,5—10	1,4—1,6	0,385	30	0,126
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45							
	H_3BO_3	38							
Хлоридный	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	180	5,6—5,9	43—60	2—10	3,5—5,0	1,050	5,8	0,308
	NH_4Cl	25							
	H_3BO_3	30							
Хлоридно-сульфатный	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300	2,0	50—70	2,5—10	2,3—2,6	0,70	20	0,283
	H_3BO_3	38							
	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200							
Хлоридно-ацетатный	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	175	3,0	35—50	1,2—5,4	1,3—1,5	0,38—0,45	23—33	—
	H_3BO_3	40							
	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	135							
Фтороборатный	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	105	4,5—4,9	30—50	2—10	3,5	1,40	10	—
	HBF_4	75							
	H_3BO_3	3,7—37,5							
Сульфаминовокислый	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	450	3,0—5,0	40—60	2—30	2,5—3,5	0,630	20—30	0,0035
	H_3BO_3	30							
	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	300							
Сульфаминовокислый с ионами хлора	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	3,5—4,2	28—60	2—25	1,90	0,756	15—20	0,0105
	H_3BO_3	30							
	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	300							

¹ Второй электролит для нанесения твердых покрытий.

Таблица 49

Физические свойства никелевых осадков

Электролит	d , г/см ³	c , Дж/(г·°C)	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	λ , Вт/(м·°C)	ρ , мкОм·м, осадка	
					в исходном состоянии	после отжига при температуре 1000 °C
Ацетатный	8,90	—	13,6—17,0	—	0,0918	0,0934
Хлористый	8,90	—	13,6—17,0	—	0,0824	0,0864
Фтороборатный	8,91	—	—	—	0,0834	0,0837
Сульфаминовокислый	8,93	—	13,6—17,0	—	0,0860	—
Сернокислый	8,91	0,45	14,6—17,2	81,6—108,8	0,0776	0,0766
Чистый никель ¹	8,90	0,47	13,3	98,1	0,0950	—

¹ 99,95 % Ni + Co (электролитический и карбоильный).

нокислого электролита при одинаковой плотности тока с различным соотношением катодной и анодной составляющих [77]. Рассеивающая способность (РС) электролитов никелирования возрастает при увеличении концентрации H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ и $MgSO_4$. В электролите с концентрацией сульфаминовокислого никеля около 435 г/л РС достигает 20 % (данные А. М. Молчадского).

Введение в сернокислый электролит никелирования сульфаминовокислого никеля и сульфаминовой кислоты позволило уменьшить напряжения σ в осадке и увеличить допустимые значения i_k для получения либо матовых, либо блестящих осадков.

Таблица 50

Составы (г/л) некоторых никелевых сульфаминовокислых электролитов

Никель сульфаминовокислый	Борная кислота	Никель хлористый	Добавка
320	27	—	—
300	30	30	7,5 соли натрия нафталин-1,3,6-трисульфоновой кислоты
340	30	3,3	0,1 лаурилсульфата натрия
600	40	5	—
300—900	40	5	—

Таблица 51

Рассеивающая способность (РС) различных никелевых электролитов с наложенным переменным током

Электролит	Концентрация, г/л	i_k , А/дм ²	РС, %, при i_k/i_a		
			5 : 1	12 : 1	25 : 1
Сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250	5,4	8	7	12
		16,2	4	7	12
Сульфаминовокислый $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$	300	5,4	10	11	16
		16,2	7	5	9
	600	5,4	13	12	16
		16,2	11	10	16
		32,4	8	5	12

В табл. 52 указаны свойства никелевых осадков, полученных из сульфаминовокислых электролитов (средние по результатам многих исследований). Основная особенность осадков никеля, полученных из сульфаминовокислых электролитов, — наличие серы. Как видно из приведенных данных, свойства покрытий изменяются в широких пределах из-за проведения электролиза в электролитах разного состава, при различных условиях.

Минимальные значения напряжений в осадках $\sigma = 0,10$ ГПа (сжатие) отмечены при концентрации сульфаминовокислого никеля 600 г/л; при увеличении и уменьшении концентрации этой соли σ увеличиваются. В соответствии с изменением σ изменяли от 10 до 42 А/дм². В высококонцентрированных электролитах можно применять высокие i_k ; при этом в покрытиях отмечены низкие значения σ . Структура осадков, полученных в низко- и высококонцентрированных электролитах, столбчатая.

Выход по току ВТ при концентрации электролита (сульфаминовокислого никеля) в пределах 300—600 г/л составляет $\approx 98\%$. В работе [41] рассмотрено влияние концентрации сульфаминовокислого никеля на структуру и свойства осадков, полученных в электролите состава (г/л): никель сульфаминовокислый — 100—800, никель хлористый — 20, борная кислота — 30. Параметры режима: рН $\approx 4,0$; $t_0 = 40 \dots 60^\circ C$; $i_k = 3$ и 10 А/дм².

Результаты исследования выхода по току ВТ, твердости НВ и напряжений σ в осадках приведены на рис. 33. Образцы для измерения НВ и ВТ получены при $i_k = 3$ и 10 А/дм². Следует отметить, что увеличение i_k до 10 А/дм² не изменяло существенно значения ВТ и НВ.

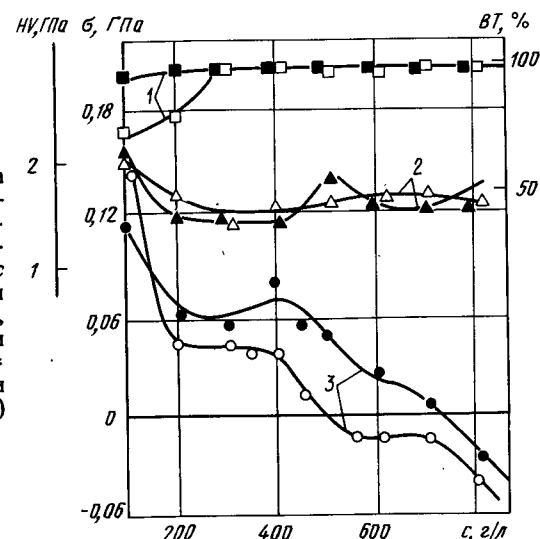
Выход по току (кривые 1) возрастал при увеличении концентрации основного компонента от 100 до 300 г/л. В электролитах с концентрацией соли никеля 300—800 г/л он достигал $\approx 100\%$.

Свойства осадков никели, полученных из сульфаминовокислых электролитов

Показатель	Значение показателя	
	до отжига	после отжига ¹
d , г/см ³ при рН 4,3 2,5	8,93 8,93	8,88 (1050) 8,46 (1050)
$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	—	17 (20—1000)
λ , Вт/(м·°C)	81,2—108,8	—
ρ , мкОм·м	0,086	—
c_s , %	0,005—0,013	—
V_{H_2} на 100 г осадка, см ³	9—50	—
V_{O_2} на 100 г осадка, см ³	24—49	—
HV, ГПа	1,40—6,50 3,40	— 0,25 (800)
σ_B , ГПа	0,56—0,88	0,65 (400); 0,46 (600)
σ_T , ГПа	0,32—0,55	—
δ , %	7—18	18 (400); 43 (600)
E , ГПа	0,152—0,175	—
α , ГПа	(−0,14) — (+0,20)	—
Изменение предела выносливости стали после нанесения покрытия, %	+12; −58	—
Прочность сцепления, ГПа	0,40—0,69	—
Пористость	При $h > 50$ мкм беспористые	—

¹ В скобках указана температура, °C.

Рис. 33. Зависимость выхода по току ВТ (кривые 1), твердости HV (кривые 2) и внутренних напряжений σ (кривые 3) от концентрации c сульфаминовокислого никеля (20 г/л никеля хлористого, 30 г/л кислоты борной) при рН = 4, $i_k = 3$ А/дм², $t_0 = 40$ °C (светлые точки) и $t_0 = 60$ °C (темные точки)



Твердость HV покрытий, полученных в исследуемом интервале концентраций при $t_0 = 40$ °C, уменьшалась и затем сохраняла почти постоянное значение. На кривой $HV = f(c)$, характеризующей результаты для покрытий, осажденных при $t_0 = 60$ °C, в отличие от данных при $t_0 = 40$ °C, обнаружен максимум, соответствующий содержанию в электролите 400—650 г/л сульфаминовокислого никеля.

При увеличении концентрации соли никеля от 100 до 800 г/л напряжения растяжения σ в осадках уменьшались, достигая нулевых значений, а затем переходили в напряжения сжатия; при этом выявлено резкое изменение σ в интервале концентраций 350—650 г/л.

В металлических электроосажденных слоях σ влияют как на механические (твердость HV), так и на магнитные свойства, например на коэрцитивную силу H_c (рис. 34). В интервале концентраций Ni $(NH_4SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 100—800 г/л максимальная магнитная индукция $B_m - H$ несколько уменьшается, а прямоугольность петли гистерезиса $B_r/(B_m - H)$ увеличивается; большие значения этих параметров получены при $t_0 = 60$ °C. На кривых $H_c = f(c)$ выявлен максимум независимо от температуры электролита при концентрации основного компонента 350—650 г/л. Подобные зависимости получены для никелевых покрытий, осажденных при плотности тока 10 А/дм².

Как видно из полученных данных, физико-химические свойства электролита, HV, σ и H_c существенно изменяются приблизительно при одних и тех же концентрациях сульфаминовокислого никеля (350—700 г/л). Это может служить основанием для предположения, что с увеличением концентрации сульфаминовокислого

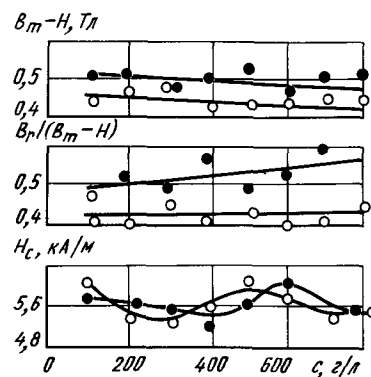


Рис. 34. Зависимость магнитных характеристик осадков никеля от концентрации c сульфаминовокислого никеля при $t_3 = 60^\circ\text{C}$ (темные точки) и $t_3 = 40^\circ\text{C}$ (светлые точки); $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$ (концентрация компонентов электролита — см. рис. 33)

никеля происходят качественные изменения в электролите. Последнее подтверждают также данные поляризационных измерений: с увеличением концентрации сульфаминовокислого никеля поляризационная кривая смещается в область более положительных потенциалов. Наибольший сдвиг потенциала в сторону более положительных значений соответствует изменению содержания соли никеля от 200 до 500 г/л. Дальнейшее повышение концентрации соли до 600 г/л не изменяет характер поляризационных кривых. По-видимому, образующееся в электролите соединение комплексного типа влияет на физико-механические и магнитные свойства никелевых осадков. Результаты исследования структуры и свойств никелевых покрытий в зависимости от концентрации сульфаминовокислого никеля приведены в табл. 53. Для получения образцов были использованы электролиты, содержащие, кроме сульфаминовокислого никеля, 10 г/л хлористого никеля и 30 г/л борной кислоты; $\text{pH} = 3,5$; $i_k = 20 \text{ A/дм}^2$; $t_3 = 60^\circ\text{C}$.

Из сравнения полученных данных следует, что изменение концентрации сульфаминовокислого никеля в электролите влияет на структуру и свойства покрытий (см. рис. 33 и табл. 53). Умень-

Таблица 53

Структура и свойства никелевых покрытий, полученных при различной концентрации сульфаминовокислого никеля

Концентрация сульфаминовокислого никеля, г/л	D_0 , нм	Микронапряжение $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^3$	Степень совершенства текстуры	ρ , мкОм·м	σ_B , ГПа	δ , %	c_s , %
140	110	1,8	15	0,079	0,55	13	0,005
280			18		0,60		0,006
450	98	2,2	2	0,080	0,62	17	0,007
560	95	5,3	1	0,081	0,65	19	0,006
800				0,080			0,008

Примечание. Направление текстуры [001].

шаются размеры областей (блоков) когерентного рассеяния, увеличиваются микроискажения кристаллической решетки, снижается степень совершенства текстуры в направлении [001]. Изменению структурных характеристик соответствует некоторое увеличение ρ , σ_B , δ , а также содержания серы c_s .

Концентрация ионов Cl^- , Br^- , I^- и F^- значительно влияет на механические свойства никелевых осадков (рис. 35). На напряжения σ в осадках особенно сильно влияют иодиды и фториды; воздействие Cl^- и Br^- мало различается: при концентрации более 5 г/л в присутствии ионов брома напряжения уменьшаются. Твердость осадков, полученных из электролитов с галогенидами, уменьшается в соответствии с рядом F^- , Br^- , Cl^- .

В присутствии ионов брома σ уменьшаются на 35% по сравнению со значениями σ в осадках, полученных в электролитах с ионом хлора; улучшается РС электролита и растворение никелевых анодов. Напряжения σ в осадках увеличиваются с ростом концентрации иона SO_4^{2-} в электролите.

Влияние концентрации галогенидов и иона SO_4^{2-} на структуру и свойства осадка исследовано в электролите следующего состава (г/л): никель сульфаминовокислый 450, борная кислота 30; $t_3 = 20$ и 60°C ; $\text{pH} = 3,5$; $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$. Концентрация хлористого никеля, фтористого натрия, бромистого и иодистого калия (рис. 36) и соотношения ионов $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4\text{SO}_3^-$ (рис. 37) в сульфаминовокислом электролите никелирования существенно влияют на магнитные и физико-механические свойства осадков: $B_m - H$; $B_r/(B_m - H)$; H_c ; HV ; σ .

Максимальная магнитная индукция $B_m - H$ (см. рис. 36, 37) почти не изменяется при увеличении концентрации различных галогенидов и изменении соотношения ионов SO_4^{2-} и NH_4SO_3^- ; $B_m - H = 0,620 \dots 0,630 \text{ Тл}$. Существенно изменяется $B_m - H$ в присутствии иодистого калия. По-видимому, это связано со структурными изменениями в условиях электроосаждения в присутствии ионов иода. С понижением t_3 значение $B_m - H$ резко уменьшается (см. рис. 36).

Прямоугольность петли гистерезиса $B_r/(B_m - H)$ (см. рис. 36, 37) с увеличением концентрации хлоридов несколько возрастает, затем уменьшается; присутствие в электролите ионов F^- , Br^- или I^- приводит к уменьшению $B_r/(B_m - H)$. При $t_3 = 20^\circ\text{C}$ значение

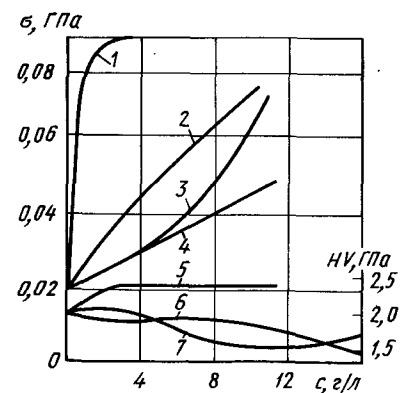


Рис. 35. Зависимость σ (кривые 1—4) и HV (кривые 5—7) от концентрации галогенидов:

1 — I^- ; 2, 5 — F^- ; 3, 7 — Cl^- ; 4, 6 — Br^-

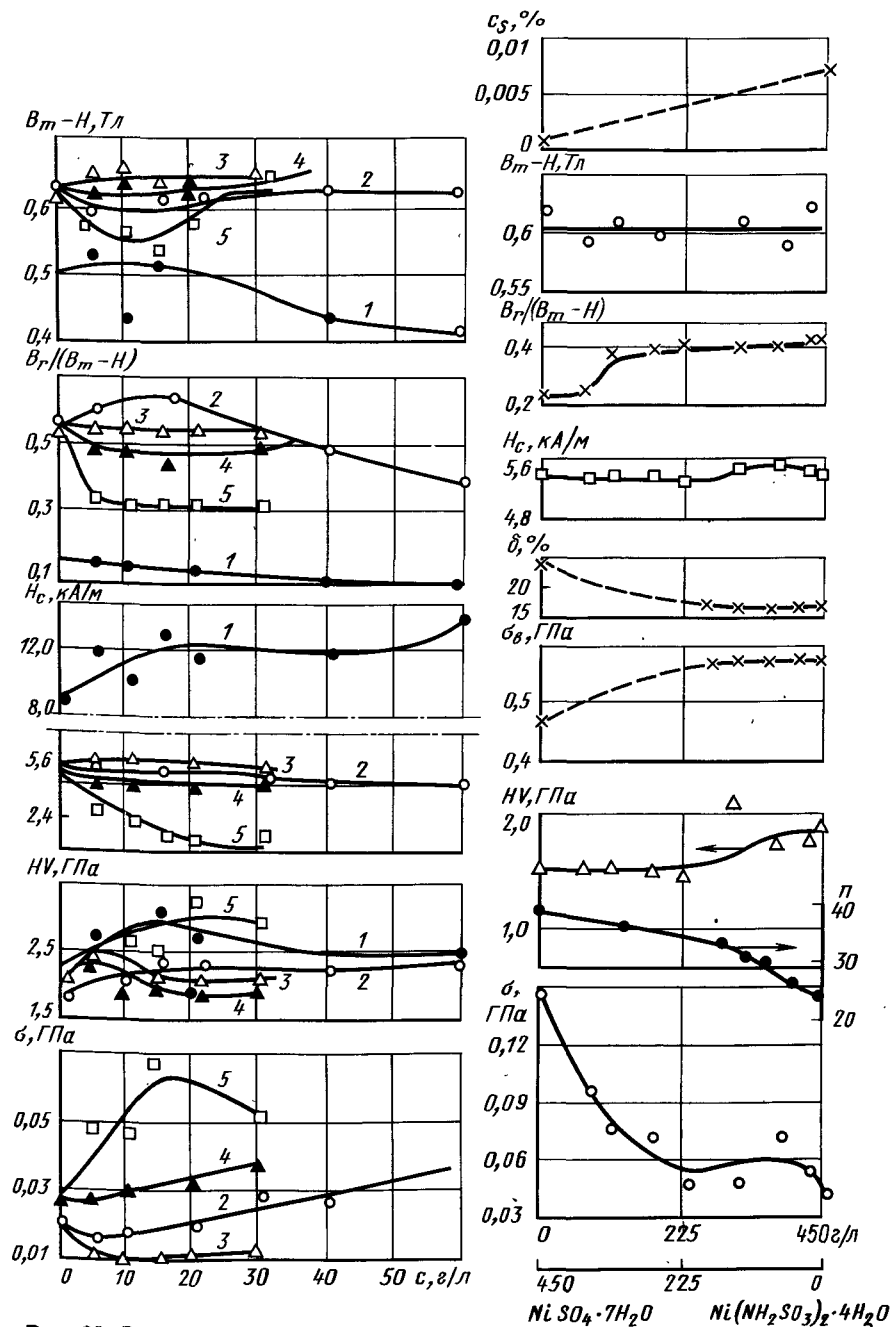


Рис. 36. Зависимость магнитных и физико-механических свойств от концентрации $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 — при $t_0 = 20^\circ\text{C}$; 2 — при $t_0 = 60^\circ\text{C}$), NaF (кривые 3), KBr (кривые 4) и KI (кривые 5)

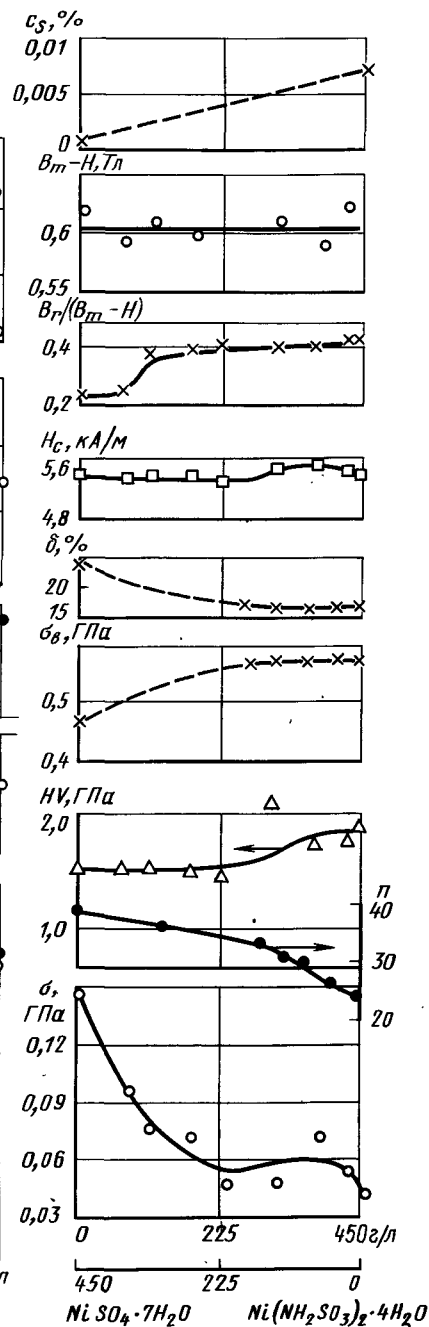


Рис. 37. Зависимость концентрации серы, магнитных и физико-механических свойств осадков от соотношения концентраций сернистого и сульфаминовоснистого никеля

$B_r/(B_m - H)$ почти в 3 раза меньше, чем при $t_0 = 60^\circ\text{C}$. При переходе от сернистого электролита к сульфаминовоснистому $B_r/(B_m - H)$ увеличивается почти в 2 раза.

Коэрцитивная сила H_c (см. рис. 36, 37) с увеличением концентрации ионов Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} не изменяется (в отличие от H_c для осадков из электролита, не содержащего этих ионов). Присутствие F^- несколько увеличивает, а Br^- и I^- уменьшает H_c осадков никеля. По-видимому, ионы F^- , Br^- и I^- изменяют структуру никелевых покрытий. Для осадков, полученных при $t_0 = 20^\circ\text{C}$, H_c почти в 2 раза больше, чем для осадков никеля, наращиваемых при $t_0 = 60^\circ\text{C}$ (см. рис. 36).

Твердость HV (см. рис. 36, 37) покрытий с ростом концентрации ионов I^- и SO_4^{2-} возрастает, а при введении ионов F^- , Cl^- и Br^- остается почти без изменений. Более сильное влияние на твердость оказывают ионы I^- . Осадки, полученные при $t_0 = 20^\circ\text{C}$, имеют более высокую твердость, чем осадки, наращиваемые при $t_0 = 60^\circ\text{C}$. Число n перегибов слоя, характеризующие деформацию, уменьшается с увеличением концентрации сульфата никеля.

Напряжения σ в осадках (см. рис. 36, 37) с ростом концентрации ионов Cl^- , Br^- , I^- и SO_4^{2-} увеличиваются, а ионов F^- — уменьшаются. Следует отметить отсутствие корреляции изменения σ с изменением H_c и HV . При $t_0 = 20^\circ\text{C}$ и концентрации хлористого никеля 15 г/л $\sigma = 0,10$ ГПа.

Наиболее существенно влияют на свойства покрытий ионы Br^- и I^- , по-видимому, из-за их адсорбции и включения в осадки. Еще больше на магнитные и физико-механические свойства влияет температура электролита t_0 , от которой зависит содержание серы в осадках. Так, при $t_0 = 20^\circ\text{C}$ содержание серы составляло 0,21%, а при $t_0 = 60^\circ\text{C}$ — около 0,005%.

При переходе от сернистого электролита к сульфаминовоснистому (см. рис. 37) почти на порядок изменяется содержание серы c_s (от 0,001 до 0,008%). С этим следует связать и изменение физико-механических и магнитных свойств, и возрастание σ_v , и уменьшение δ . Последние характеристики весьма чувствительны к содержанию серы, влияющей на деформационные и пластические характеристики металлов.

Влияние концентрации ионов хлора на структуру и свойства никелевых покрытий изучали на образцах, полученных из сульфаминовоснистых электролитов с различным содержанием хлористого никеля или хлористого натрия. Осаждение проводили при $i_k = 5$ и 20 А/дм²; $\text{pH} = 3,5$; $t_0 = 60^\circ\text{C}$. Результаты исследования приведены в табл. 54.

Как следует из данных табл. 54, добавление хлоридов к растворам никелирования изменяет структуру и свойства покрытий. С увеличением их концентрации размеры областей когерентного рассеяния и степень совершенства текстуры увеличиваются, предел прочности и электрическое сопротивление осадков несколько

Структура и физико-механические свойства осадков никели, полученных в присутствии ионов хлора

Хлорид	Концентрация хлорида, г/л	D_0 , нм	Степень совершенства текстуры **	ρ , мкОм·м	σ_v , ГПа	δ , %
NiCl ₂	0	75	3/4	0,082	0,75	14
	5	90	11	0,080	0,60	12
	10	100	12	0,081	0,65	12
	10 *	30	—	0,094	1,50	32
	40	100	15	0,080	0,60	12
NaCl	2	90	1	0,081	0,65	12
	10	90	3	0,081	0,60	11
	20	95	3	0,080	0,65	12
	40	95	—	0,081	0,65	12

* Осадки получены при $i_k = 5$ А/дм².
 ** Направление текстуры [001].

уменьшаются. Эти изменения, по-видимому, связаны с уменьшением степени пересыщения решетки никеля серой. Источником серы, включающейся в кристаллическую решетку в процессе электролитического осаждения из сульфаминовокислых электролитов, служат продукты окисления аниона сульфаминовой кислоты, подвергающиеся гидролизу с образованием аниона SO_3^{2-} , который восстанавливается на катоде до серы. Присутствие ионов хлора в растворе препятствует протеканию этих процессов и тем самым уменьшает количество включающейся в покрытие серы. Это косвенно подтверждают некоторое уменьшение электрического сопротивления и более высокая степень совершенства текстуры.

Таким образом, введение в сульфаминовокислый электролит никелирования ионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- и SO_4^{2-} влияет на магнитные и физико-механические свойства осадков. Существенно изменяется и структура покрытий.

Концентрация борной кислоты может изменяться в широких пределах (10—50 г/л), не влияя существенно на свойства никелевых покрытий. При высокой концентрации борной кислоты уменьшается водородный литинг, поскольку ее рассматривают и как поверхностно-активное вещество [50].

Твердость, пределы прочности и текучести никелевых осадков с увеличением pH возрастают. Осадки с наибольшим относительным удлинением получают из электролитов с низкими значениями pH. При pH = 2,5 осадки имели крупнозернистую столбчатую структуру, при pH = 5 — мелкозернистую столбчатую, при pH = 5,5 — слоистую структуру с внутренними трещинами. Соответствующие данные приведены в табл. 55 [64, 74, 78]. Минимальные значения σ соответствуют pH = 3,0 ... 4,5.

Исследовано влияние pH на структуру, физико-механические и магнитные свойства осадков, полученных из электролита состава (г/л): никель сульфаминовокислый 450, никель хлористый 10, борная кислота 30; при этом pH и температура были переменными величинами. Образцы для всех измерений получали из электролитов, свежеприготовленных и очищенных активированным углем БАУ. На рис. 38 приведены зависимости выхода по току ВТ, объема водорода V_{H_2} на 100 г осадка, магнитных, механических, характеристик от pH электролита. Приведенные закономерности получены при температурах 20, 40 и 60 °С. При увеличении pH от 1 до 5 выход по току ВТ возрастает от 19 до 100%. $B_m - H$ имеет постоянную величину, не зависящую от pH, но зависящую от температуры электролита. При всех исследованных температурах электролита $B_r/(B_m - H)$ несколько возрастает с увеличением pH электролита.

С ростом pH от 1 до 5 H_c , H_V , σ и V_{H_2} уменьшаются, причем зависимости, полученные при разных температурах процесса осаждения, идентичны. С увеличением pH содержание водорода в покрытии также уменьшается. Содержание серы в осадках при изменении pH остается постоянным, но зависит от t_0 . Так, при $t_0 = 20$ °С $c_S = 0,21 \dots 0,27\%$, а при $t_0 = 60$ °С $c_S = 0,004 \dots 0,008\%$. Наиболее существенно изменяются свойства при pH = 1 ... 2, что объясняется влиянием содержания водорода в осадках. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что сера и водород воздействуют на параметры кристаллической решетки. Так, размер D_0 блоков когерентного рассеяния уменьшается при $t_0 = 60$ °С и увеличивается при $t_0 = 20$ °С (см. рис. 38). Микронапряжения $(\epsilon_{50}^2)^{1/2}$ кристаллической решетки на расстоянии 5 нм подчиняются такой же закономерности (рис. 38); концентрация дефектов упаковки деформационного типа $\alpha = 0,001$; плотность дислокаций $9,6 \cdot 10^{-10}$ см⁻². В табл. 56 приве-

Таблица 55

Физико-механические свойства осадков, полученных из сульфаминовокислых электролитов никелирования при различных значениях pH

pH	H_V , ГПа	σ_v , ГПа	δ , %	σ , ГПа
1,75	—	0,47	17	0,10
2,0	1,40	0,48	7	0,06
3,0	1,40	0,70	9	0,04
4,0	1,80	0,70	7	0,04
5,0	1,80	0,95	4	0,06
5,5	4,10	1,10	6	0,32

Таблица 56

Некоторые свойства никелевых осадков при различных значениях pH

pH	ρ , мкОм·м	σ_v , ГПа	δ , %	Степень совершенства текстуры ¹
1	0,082	Хрупкий осадок	—	5
2	0,081	0,40	11	5
3	0,083	0,55	12	22
4	0,082	0,60	13	70

¹ Направление текстуры [001].

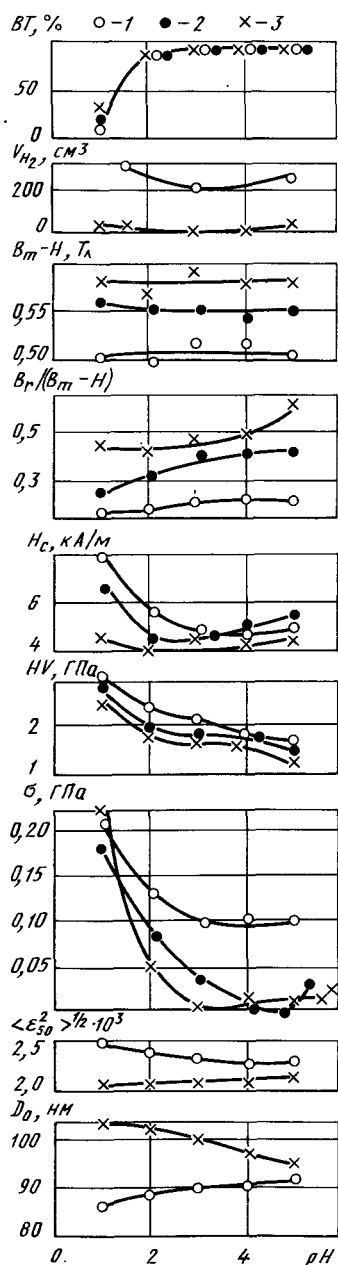


Рис. 38. Зависимость свойств покрытия от pH электролита:

1 — $t_a = 20^\circ\text{C}$; 2 — $t_a = 40^\circ\text{C}$; 3 — $t_a = 60^\circ\text{C}$; $i_k = 3 \dots 5 \text{ A/дм}^2$; 2, 3 — $i_k = 20 \text{ A/дм}^2$; частота вращения катода $2,5 \text{ с}^{-1}$; толщина осадка при измерении магнитных свойств $h = 20 \text{ мкм}$, физико-механических — $h \approx 100 \text{ мкм}$ (V_{H_2} — объем водорода на 100 г покрытия)

дены некоторые свойства никелевых осадков, полученных при различных pH; $t_a = 60^\circ\text{C}$, $i_k = 20 \text{ A/дм}^2$; толщина никелевого осадка 80 мкм.

Как видно из табл. 56, с ростом pH ρ почти не изменяется, а σ_v и δ несколько увеличиваются. Никелевые покрытия независимы от pH и температуры электролита имели текстуру в направлении [001], степень совершенства которой возрастала с увеличением pH.

Влияние температуры электролита на механические свойства покрытия отражают данные рис. 39. С повышением температуры твердость осадков уменьшается, а затем принимает почти постоянную величину. Предел прочности при низких температурах почти не изменяется и несколько уменьшается для осадков, полученных при $t_a > 50^\circ\text{C}$; относительное удлинение, наоборот, при $t_a > 50^\circ\text{C}$ несколько увеличивается (рис. 39).

С повышением температуры электролита от 38 до 60°C пределы текучести и прочности увеличиваются ($i_k = 3,3 \text{ A/дм}^2$), а коэффициент удлинения уменьшается.

Выход по току зависит от температуры электролита, частоты вращения катода и плотности тока. При $t_a = 20^\circ\text{C}$, $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ и вращении катода с частотой 20 с^{-1} выход по току $BT = 100\%$, затем резко уменьшается и при $i_k = 40 \text{ A/дм}^2$ составляет $\approx 15\%$. При $t_a = 60^\circ\text{C}$, $i_k = 40 \text{ A/дм}^2$ и вращении катода с частотой 20 с^{-1} $BT = 100\%$, а при $i_k = 60 \text{ A/дм}^2$ $BT = 85\%$.

Влияние t_a на выход по току и свойства осадков отражают зависимости на рис. 36, 38, 40. При $pH = 1 \dots 2$ BT увеличивается с повышением t_a (см. рис. 38). В интервале $pH = 3 \dots 5$ BT при $t_a = 20^\circ\text{C}$ на 2—4% меньше, чем при $t_a = 40 \dots 60^\circ\text{C}$. На рис. 40 показано изменение магнитных и механических характеристик, содержания серы c_s и объема водорода V_{H_2} (на 100 г покрытия) с повышением температуры электролита. Из приведенных данных можно заключить, что изменение H_c , HV и σ связано, по-видимому, с наличием абсорбированного водорода в никелевых осадках. Содержание c_s включенной серы с повышением температуры электролита от 20 до 60°C уменьшается от 0,27 до 0,005%. В связи с этим предполагают, что при низких температурах сера в осадке адсорбируется амфотерными молекулами сульфаминовой кислоты, при $t_a = 60^\circ\text{C}$ сера входит в решетку никеля из продуктов окисления анионов сульфаминовой кислоты, подвергающихся гидролизу с образованием аниона SO_3^{2-} (последний служит источником серы).

С повышением t_a восстановление никеля на катоде происходит при более положительных потенциалах. Особенно существенный сдвиг потенциала в область положительных значений происходит при $t_a = 20 \dots 40^\circ\text{C}$. При высокой плотности тока поляризационные кривые, полученные при температуре 40 и 60°C , почти совпадают. Исследования катодного процесса показали, что энергия активации при $\phi = -0,6 \text{ В}$ в интервале температур $20\text{—}40^\circ\text{C}$ составляет $\approx 146,5 \text{ кДж}$, а в интервале температур $40\text{—}60^\circ\text{C}$ — почти в 2 раза

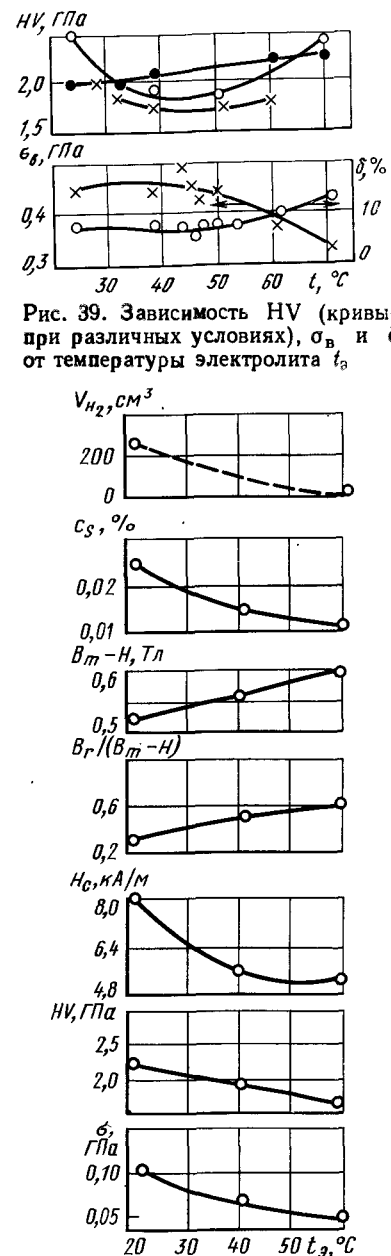


Рис. 39. Зависимость HV (кривые при различных условиях), σ_v и δ от температуры электролита t_a

Рис. 40. Зависимость свойств покрытий от температуры электролита (V_{H_2} — объем водорода на 100 г покрытия)

Таблица 57

Физико-механические свойства осадков никеля при различной плотности катодного тока

i_k	HV, ГПа	$\sigma_{0,2}$, ГПа	σ_B , ГПа	δ , %
2,1	3,10	0,53	0,91	2
4,3	2,30	0,41	0,65	3
8,6	2,00	0,37	0,55	15
13,0	1,70	0,29	0,44	0,26

Наращивание осадков из сульфаминовокислых электролитов проводят при плотности тока $i_k = 0,1 \dots 86 \text{ А/дм}^2$. Естественно, изменение i_k существенно влияет на структуру и свойства никелевых слоев, например на HV, σ , σ_B , σ_T , δ .

Выявлена тенденция к уменьшению твердости с увеличением i_k . При удлинении $\delta = 0,2\%$ и изменении i_k от 1 до 15 А/дм^2 предел текучести уменьшается от 0,62 до 0,28 ГПа, а δ возрастает от 1 до 18%; для предела прочности также характерно его уменьшение с ростом i_k . Увеличение i_k приводит к возрастанию σ .

Влияние i_k на физико-механические характеристики, состав покрытия и его микроструктуру рассмотрено в работе [68]. Применен электролит состава (г/л): никель сульфаминовокислый 490, никель хлористый 50, борная кислота 30. Условия осаждения: pH = 4,0; $i_k = 16 \text{ А/дм}^2$; $i_a = 16 \text{ А/дм}^2$; $t_3 = 49^\circ\text{C}$; аноды деполяризованы кислородом; поверхностное натяжение 45 мН/м. В табл. 57 приведены физико-механические свойства, в табл. 58 — состав осадков при различной катодной плотности тока.

Концентрация примесей (кроме Mg, O₂ и H₂) в покрытии с увеличением i_k уменьшается. Особенно интересно отметить

меньше ($\approx 71,2 \text{ кДж}$). Это может служить косвенным подтверждением того, что при низких температурах процесс разряда никеля сопровождается адсорбцией анионов сульфаминовой кислоты. Об этом свидетельствуют и данные измерения емкости двойного электрического слоя при температуре 20 и 60°C (последовательная схема) — соответственно 11 и 14 мкФ/см^2 .

Таблица 58

Влияние i_k на состав никелевых осадков

Примесь	Содержание примеси, %, при i_k , А/дм ²			
	2,1	4,3	8,6	13
Кобальт	0,45	0,26	0,17	0,064
Магний	0,004	0,004	0,005	0,014
Алюминий	0,005	0,005	0,005	0,005
Железо	0,062	0,029	0,025	0,022
Медь	0,024	0,006	0,004	0,001
Сера	0,013	0,011	0,008	0,005
Углерод	0,008	0,010	0,003	0,005
Кислород	0,001	0,001	0,002	0,002
Водород	0,0004	0,001	0,001	0,002

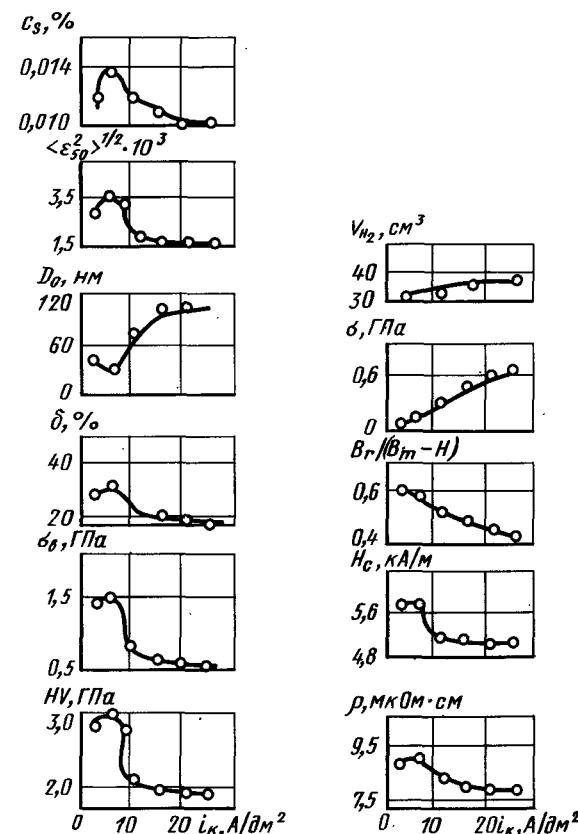


Рис. 41. Зависимость структурных, физико-механических и магнитных свойств покрытий от катодной плотности тока (состав электролита, г/л: никель сульфаминовокислый 450, никель хлористый 10, кислота борная 30; $t_3 = 60^\circ\text{C}$; pH = 3,5); V_{H_2} — объем водорода на 100 г покрытия

изменения в осадках неметаллических компонентов, например основного из них — серы.

На рис. 41 приведены результаты изучения тонкой структуры и химического состава осадков никеля. Наибольшим числом дефектов кристаллической решетки характеризуются осадки, полученные при $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$. Размер D_0 областей когерентного рассеяния, микронапряжения $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$, как и концентрация c_s включенной в осадок серы, имеют экстремальные значения при этом значении плотности тока [10, 45].

Выше показано, что включения серы в осадках никеля, полученных из электролитов с серосодержащими добавками, уменьшают степень совершенства кристаллической решетки покрытий и изменяют их физико-механические свойства. При концентрации серы порядка сотых долей процента она образует с никелем твердый раствор, что сопровождается увеличением σ_B , HV и ρ покрытий. Изменение этих свойств увеличивается с повышением концентрации серы в осадках никеля [33, 34]. Аналогичная зависи-

мость тонкой структуры и свойств покрытий от содержания серы в осадках наблюдается и для осадков, полученных при плотности тока 5 А/дм² и содержащих наибольшее количество серы; для них характерны максимальные значения HV, σ_b и ρ . Это позволяет предположить, что при электроосаждении покрытий из сульфаминовокислых электролитов также происходит включение серы в решетку никеля с образованием твердого раствора. Увеличение плотности дислокаций и в то же время затруднение процессов скольжения в результате адсорбции серы на дислокациях приводят к увеличению твердости HV и предела прочности σ_b покрытий.

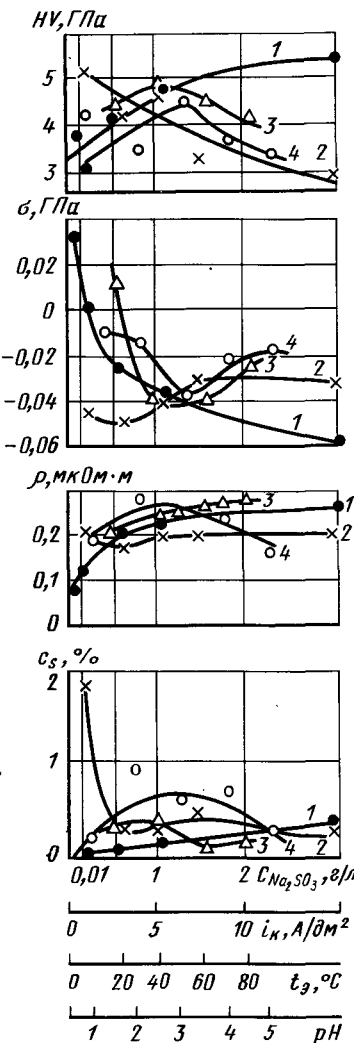
Объем водорода, включенного в исследуемые покрытия, невелик (30—40 см³ на 100 г осадка). На поверхности никеля, содержащего серу, значительно снижается перенапряжение водорода. По-видимому, это является одной из причин меньшего наводороживания никеля в данном случае по сравнению с никелем, полученным из сернокислой ванны (около 1000 см³ на 100 г). Этим, вероятно, и объясняются низкие напряжения σ растяжения в покрытиях, так как в соответствии с результатами работы [35] причиной возникновения таких напряжений является распад метастабильного твердого раствора водорода в металле. Сравнивая зависимости для σ и V_H на рис. 41, видим, что увеличение содержания водорода в покрытии сопровождается повышением напряжений растяжения σ . Увеличение σ с повышением плотности тока может быть обусловлено и уменьшением количества серы в никеле, образующей равновесные сульфиды по границам зерен. При этом увеличивается объем системы и уменьшаются напряжения растяжения.

Так как магнитострикция никеля отрицательна, рост напряжений растяжения приводит к уменьшению прямоугольности петли гистерезиса $B_r/(B_m - H)$. Уменьшение коэрцитивной силы H_c с увеличением плотности тока осаждения может быть вызвано уменьшением степени совершенства кристаллической решетки и содержания серы в покрытии.

Результаты электронно-микроскопического исследования поверхности показывают, что покрытия, осажденные при $i_k = 5$ А/дм² и содержащие наибольшее количество серы, имеют вид, характерный для осадков так называемого неявно кристаллического типа [47]. Кроме того, измерение параметров кристаллической решетки показало, что они несколько меньше соответствующих табличных значений из-за включения атомов серы, радиус которых меньше радиуса атомов никеля.

Совершенство текстуры характеризует содержание посторонних примесей, включенных в металлическую решетку. При изменении i_k от 2 до 34 А/дм² выявлена текстура только в направлении [001], совершенство которой с увеличением i_k возрастает; у осадков, полученных при $i_k = 2 \dots 5$ А/дм², текстура выражена слабо (повышенное содержание серы в осадке), а у осадков, на-

Рис. 42. Зависимость твердости HV, напряжений σ в осадках, электрического сопротивления ρ и содержания серы c_s от концентрации c сернистокислого натрия (кривые 1), i_k (кривые 2), t_0 (кривые 3) и pH (кривые 4); никелевые осадки толщиной ≈ 100 мкм; состав электролита, г/л: никель сульфаминовокислый 450; натрий хлористый 10, борная кислота 40, натрий сернистокислый 1, смачивающая добавка «Прогресс» 0,01—0,1 (мл/л); параметры осаждения: $t_0 = 60^\circ\text{C}$, pH = 3,5; $i_k = 5$ А/дм²



рашиваемых при $i_k = 10 \dots 25$ А/дм², текстура выражена сильнее (пониженное содержание серы).

Следует отметить, что указанные результаты получены только для случая осаждения никелевых покрытий из сульфаминовокислых электролитов при температуре 60 °C. При температуре осаждения 20 °C наводороживание покрытий резко возрастало (количество включенного водорода и серы увеличилось на порядок), а σ (растяжение) увеличивалось в 3—4 раза.

Причины более низких напряжений σ в слоях никеля, осажденных из сульфаминовокислых электролитов, по сравнению с сернокислыми, до настоящего времени полностью не выявлены. Полагают, что в сульфаминовокислых электролитах это определяется наличием ионов SO_3^{2-} , из которых в осадок попадает сера. Результаты исследования приведены на рис. 42. Следует отметить, что уже при введении небольших количеств иона SO_3^{2-} осадки становятся хрупкими, поэтому невозможно оценить σ_b и δ . С увеличением концентрации сернистого натрия (кривые 1) от 0,01 до 3 г/л твердость HV возрастает, а σ уменьшаются; при этом увеличиваются ρ и c_s . При концентрации Na_2SO_3 около 0,01 г/л $\sigma \approx 0$. Осадки, полученные после введения в электролит 5 г/л Na_2SO_3 , отделяются от поверхности катода в процессе электроосаждения и отличаются хрупкостью.

Все дальнейшие опыты были проведены при концентрации Na_2SO_3 около 1 г/л. С увеличением i_k от 1 до 15 А/дм² (кривые 2) HV уменьшается, σ возрастает, ρ почти не изменяется. Содержание серы в осадках никеля резко уменьшается при $i_k = 1 \dots$

3 А/дм² и не изменяется при дальнейшем увеличении i_k . Далее исследования проводили при $i_k = 5$ А/дм².

Влияние температуры электролита исследовали в пределах от 20 до 80 °С (кривые 3). Повышение температуры приводит к уменьшению содержания серы в осадке, особенно в интервале температур 40—60 °С.

Влияние pH (кривые 4) электролита исследовали в пределах pH = 1 ... 5. Максимальное содержание серы ($\approx 0,75\%$) обнаружено при pH = 2 ... 4. При pH = 1 и 5 количество серы $c_s = 0,2\%$. Максимальному содержанию серы соответствуют максимальные HV, ρ и минимальные σ .

Приведенные данные позволяют предположить возможный механизм возникновения низких внутренних напряжений. Покрытия никеля, содержащие серу, имеют слоистую структуру. В слоях, возможно, содержатся адсорбированные ионы HSO_3^- , молекулы SO_2 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Включение элементарной серы в осадки никеля, по-видимому, происходит по электрохимической реакции. Низкие значения σ объясняются образованием по границам зерен сульфидов никеля, окислов никеля и сернистого никеля, увеличивающих объем осадка. Из данных измерения электрической проводимости следует, что основное количество серы располагается по границам зерен. Осадки никеля, полученные из электролитов с SO_3^{2-} , имеют пониженные σ_s , δ и увеличенные ρ и HV.

Исследования влияния концентрации серы на напряжения σ в осадках никеля описаны в работе [68]. При концентрации серы менее 0,008% в осадках возникали напряжения растяжения, а при концентрации серы более 0,008% они резко уменьшались, переходили в напряжения сжатия и стабилизировались на значении 0,10—0,12 ГПа при $c_s = 0,015 \dots 0,2\%$. На содержание серы влияют продолжительность работы ванны, содержание ионов хлора и тип анодов (поляризованные, неполяризованные).

С увеличением содержания серы при постоянном содержании Mn увеличивается твердость и уменьшается пластичность никеля (табл. 59).

Таблица 59

Влияние состава сплавов на HV и ρ (толщина покрытия 200 мкм)

Тип покрытия	i_k , А/дм ²	c_{Mn} , %	c_s , %	HV, ГПа, покрытия			ρ при 450 °С через 22 ч
				в исходном состоянии	при 450 °С через 22 ч	при 600 °С через 18 ч	
Ni	2,7	0,02	0,004	2,76	1,72	1,15	27
	6,5		0,001	2,45	1,45	0,87	33
Ni—S	2,7	0,03	0,018	3,80	1,86	1,10	0
	6,5		0,020	4,73	1,82	1,24	0
Ni—Mn—S	2,7	0,15	0,017	3,89	1,58	0,98	2
	6,5		0,320	4,98	2,15	1,40	11

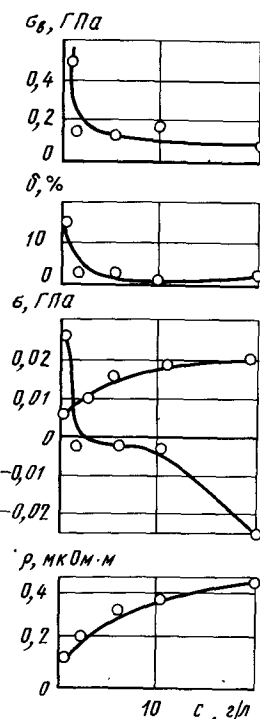


Рис. 43. Зависимость характеристик покрытия от концентрации саж

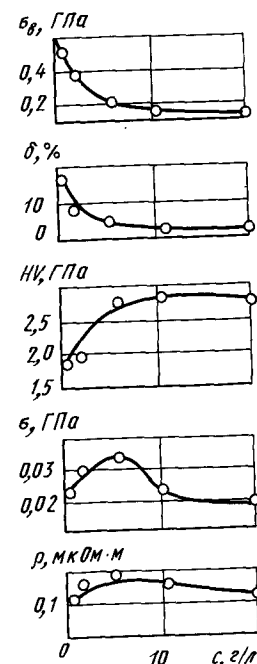


Рис. 44. Зависимость характеристик покрытия от концентрации окиси кремния

Влияние концентрации посторонних частиц исследовано для выявления изменения физико-механических и электрических свойств никеля, а также распределения частиц в металле. Это представляет интерес в связи с загрязнением электролита механическими примесями. Покрытия осаждали на образцы из коррозионно-стойкой стали размерами 100 × 40 × 0,5 мм из электролита состава, г/л: никель сульфаминовокислый 450, никель хлористый 15, борная кислота 40, порошок 0—20; параметры режима: pH = 3,5; $t_b = 50 \dots 60$ °С; $i_k = 10$ А/дм². В качестве порошка применяли: эльбор, окись кремния с диаметром частиц ≈ 5 мкм, сажу с диаметром частиц 0,028—0,035 мкм. Частицы поддерживали во взвешенном состоянии перемешиванием электролита магнитной мешалкой (с частотой 1,5—2,5 с⁻¹). Покрытия толщиной 100—120 мкм отделяли от основы и исследовали. Внутренние напряжения измеряли спиральным кон-трактометром при $i_k = 2$ А/дм².

По мере увеличения количества твердых частиц в электролите (рис. 43, 44) σ_s и δ уменьшаются, а HV и ρ увеличиваются, достигая постоянного значения. По-видимому, это связано с увеличением числа дефектов в слое никеля. На σ практически не влияет введение в электролит порошка диоксида кремния, а в присутст-

Т а б л и ц а 60

Физико-механические свойства и удельное сопротивление никелевых покрытий

Электролит	σ , ГПа	HV, ГПа	σ_b , ГПа	δ , %	ρ , мкОм·м
Без эльбора	0,02	1,80	0,56	12	0,097
С эльбором (20 г/л)	0	3,20	0,28	6	0,119

вии сажи напряжения растяжения переходят в напряжения сжатия; возможно, на поверхности сажи адсорбируются микропримеси, влияющие на σ . Включение эльбора в покрытия никеля (табл. 60) уменьшает σ , σ_b и δ и увеличивает HV, ρ .

Твердые частицы, включенные в осадки никеля, существенно влияют на его пластичность (характеризуемую числом перегибов); при этом содержание серы не изменяется (толщина осадка 100 мкм):

Порошок (20 г/л)	—	Сажа	Диоксид кремния	Эльбор
n	150—200	50—60	20—25	1—5
c_s , %	0,006	0,007	0,006	0,005

Металлографические исследования показали, что твердые частицы в осадках никеля распределены равномерно; только сажа образует агломераты. Введение в электролит порошков несколько увеличивает потенциал выделения никеля, т. е. процесс восстановления никеля затрудняется, и наоборот, процесс анодного растворения несколько ускоряется при постоянном потенциале.

Таким образом, никелевые композиционные покрытия по сравнению с чистым электроосажденным никелем имеют повышенные твердость и удельное электрическое сопротивление и характеризуются более низкими пределом прочности, коэффициентом удлинения, внутренними напряжениями и пластичностью.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — необходимый компонент электролитов никелирования — влияют на физико-механические свойства, внешний вид никелевых осадков и кинетику растворения анодов. В сульфаминовокислых электролитах никелирования применяют оксиэтилированный лаурилсульфат натрия, лаурилсульфат натрия, смачиватель «Прогресс». Эти ПАВ, длительно применяемые в производственной практике, не обеспечивали надежной защиты от появления пористости, питтингов, дендритов. Особенно трудно избежать пористости на начальных этапах формирования слоя, по-видимому, из-за недостаточной смачиваемости поверхности никелевой формы.

В связи с этим были предприняты попытки поиска новых ПАВ: катионо- и анионоактивных и неионогенных [12]. Катионоактивные ПАВ не рекомендуют для применения в электролитах никелирования из-за питтингообразования и ухудшения работы анодов. Из группы неионогенных ПАВ можно рекомендовать к при-

менению синтанол ДТ-7, синтанол ДС-10, оксиэтилированные вторичные спирты, изофенил оксиэтилированный и оксиэтилендифосфорную кислоту концентрацией 0,05—0,10 г/л. Последняя добавка уменьшает поверхностное натяжение. При введении этих ПАВ в электролит осажденные слои никеля имеют меньшую пластичность и большие твердость и предел прочности по сравнению с никелем, полученным в электролите без добавок. При некоторых концентрациях ПАВ осадки не имеют питтинга, но отличаются хрупкостью. Такие покрытия никеля можно применять в гальванопластике, если не предъявляют специальных требований по пластичности.

Эффективными смачивающими добавками из группы анионоактивных ПАВ являются додецилсульфонат натрия, смачиватель СВ-1017, алкилсульфат натрия, алкилполиоксиэтиленсульфат натрия (сульфоэтоксилат) концентрацией 0,06—0,2 г/л. Поверхностное натяжение при изменении концентрации от 0,01 до 0,2 г/л снижается от 70 до 40 мН/м. Число перегибов осадков (30—40 при $h = 200$ мкм), характеризующее пластические свойства, не отличается от числа перегибов никеля, полученного без ПАВ; HV, σ_b и δ практически не изменяются. При концентрации добавок 0,05—0,10 г/л слои никеля были без пор, питтинга и дендритов; на анодах не было шлама. При использовании смачивателя СВ-1147 получены хорошие по внешнему виду осадки; на анодах нет шлама, но осадки хрупкие.

Производственные испытания были проведены с сульфэтоксилатом концентрацией 0,02—0,08 г/л. Поверхностное натяжение составляло 55—65 мН/м; $\sigma = 10 \dots 35$ МПа. Электролит с добавкой сульфэтоксилата эксплуатируется более 3 лет; в производстве полностью исчез брак (пористость и питтинги) в покрытии; появление дендритов объясняют отклонениями от оптимальной концентрации ПАВ.

Исследовано влияние органических добавок на свойства электроосажденного никеля. Добавки нафталинтрисульфата натрия, сахара, *n*-толуолсульфамида, метабензола, трисульфоновой кислоты вводили в никелевые электролиты для придания специальных свойств осадкам никеля, например для уменьшения σ или увеличения HV.

При увеличении концентраций органических добавок твердость никелевых осадков значительно возрастает (рис. 45), причем более эффективна в этом отношении добавка сахара (кривая 3) по сравнению с солью натрия 1, 3, 6-метабензолтрисульфоновой кислоты (кривая 1) и солью натрия метабензендисульфоновой кислоты (кривая 2) [77].

Органические добавки существенно влияют на предел прочности. Так, добавка 7,5 г/л натрия нафталинтрисульфата увеличивает σ_b с 0,762 до 1,10 ГПа, т. е. приблизительно на 40 %. Влияние органической добавки на σ исследовано (рис. 46) в электролите, содержащем 327 г/л никеля сульфаминовокислого (без-

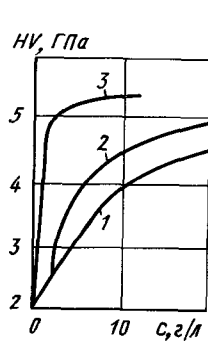


Рис. 45. Зависимость твердости никелевых осадков, полученных из сульфаминовокислого электролита (76,5 г/л никеля металлического; 40 г/л H_2BO_3) от концентрации органических добавок при $pH = 4,0$; $t_0 = 50^\circ C$ и $i_k = 10 A/dm^2$

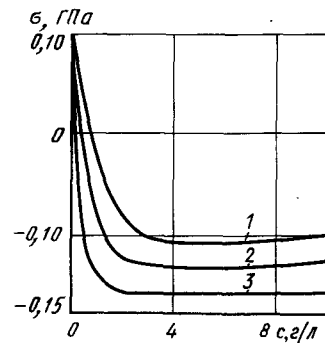


Рис. 46. Зависимость напряжений в никелевых осадках от концентрации сахара и плотности тока i_k :
1 — $i_k = 35 A/dm^2$; 2 — $i_k = 19 A/dm^2$; 3 — $i_k = 6,5 A/dm^2$

водного) и 37,5 г/л борной кислоты при $pH = 4,0$ и $t_0 = 49^\circ C$. Добавка сахара изменяет внутренние напряжения осадков от растяжения к сжатию даже при плотности тока до $35 A/dm^2$ (рис. 46).

Влияние концентрации различных добавок на физико-механические свойства никеля исследовали с целью выбора состава электролита для наращивания перфорированных гильз в текстильной промышленности.

Как видно из табл. 61, органические серосодержащие соединения эффективно уменьшают σ (это необходимо в технологических целях, например для увеличения линейных размеров наращенного слоя), увеличивают HV , σ_B , уменьшают относительное удлинение δ и устойчивость к деформации на перегиб (n), увеличивают содержание серы в осадках, определяющее изменение свойств никелевых осадков.

В работе [47] рассмотрено изменение коэффициента отражения и твердости осадков никеля, полученных в электролите с сероорганическими добавками. Выявлена связь отражательной способности осадков с концентрацией серы. В зависимости от условий электролиза коэффициент отражения света (например, для тиомочевины) изменяется от 31 до 95 (при отсутствии добавок — 81). Твердость в присутствии тиомочевины (0,1 г/л; $i_k = 1,4 A/dm^2$; $pH = 5,5$) увеличивается в 2—3 раза и составляет 5,7 ГПа.

Предел прочности [33], намагниченность (по абсолютной величине), удельное электрическое сопротивление [34] увеличиваются с ростом концентрации серы в осадках, полученных в присутствии сахара и других серосодержащих соединений. Сопротивление осадков никеля резко возрастает при увеличении содержания серы до 0,05 %. Полагают [33, 34], что это обусловлено

Таблица 61

Влияние концентрации серосодержащих органических соединений на свойства никелевых отложений

Добавка	Концентрация добавки, г/л	σ , ГПа	HV , ГПа	σ_B , ГПа	δ , %	n	c_S , %
—	—	+0,024	1,9	0,6	20	200	0,006
Сахарин	0,2 0,5	-0,028 -0,034	4,4 5,0	1,10	12	41	0,017
Сахарин + сульфосалициловая кислота	0,1+0,1	-0,035	4,6	0,99	17	48	0,025
Сахарин + пропаргильовый спирт	0,1+0,5	-0,027	3,1	0,79	10	36	—
Сахарин + сульфосалициловая кислота + пропаргильовый спирт	0,5+0,5+ +0,2	-0,022	4,0	1,23	17	100	0,027
п-толуолсульфамид	0,1	-0,01 +0,02 *	3,5	—	—	—	—

* После эксплуатации электролита в течение 4 ч.

Содержание серы и углерода в осадках никеля в зависимости от условий электролиза и природы добавки

Добавка	Концентрация добавки, г/л	pH	$i_{\text{к}}^*$ А/дм ²	Содержание серы, %			Содержание углерода, %
				общей	сульфидной	несульфидной	
Тиомочевина	—	5,3	1,0	—	—	—	0,07
	0,1	5,0	0,8	0,72	0,71	0,05	0,20
	0,2	5,5	0,65	2,15	2,13	0,035	0,17
	0,2	5,5	1,4	1,24	1,17	0,018	0,22
Аллилтиомочевина	0,2	5,5	1,0	0,75	0,68	0,053	0,41
	0,3	5,5	0,5	2,22	—	—	0,52
β -сульфонафталиновая кислота	1,0	3,7	0,6	0,084	—	—	0,08
	1,5	4,5	0,6	0,14	0,11	0,05	0,19
Тиоуксусная кислота	0,1	3,6	1,0	0,26	0,21	0,07	—
Роданид калия	0,6	6,3	1,5	0,88	—	—	0,29

34, 47, 48]. Рентгеновские данные показали [47], что сера оказывает большое влияние на внутреннее строение осадков никеля; дифракционные картины характеризуются наличием размытых линий, ширина которых возрастает с увеличением содержания серы. Так, при содержании серы 5% осадки имеют кристаллическое строение, период решетки уменьшается на $\approx 0,04\%$ по сравнению со значением для никеля; при содержании серы $\approx 9\%$ на рентгенограммах зафиксировано «гало». Формирование осадков с серой, являющихся одной из форм осадков неясно кристаллического типа, связано с протеканием в зоне кристаллизации химической реакции, приводящей к включению серы. После термообработки осадков при температуре 400—450°С выявлены фаза никеля и соединение Ni_3S_2 ; это подтверждают результаты термографических исследований. Экзотермический эффект при температуре 450°С авторы объясняют образованием сульфида Ni_3S_2 , эндотермический эффект при температуре 600°С — распадом Ni_3S_2 .

Результаты исследований тонкой структуры осадков никеля в присутствии сахараина, 2,6-2,7-дисульфонафталиновой кислоты и тиомочевины приведены в работе [33]. Рассчитаны истинные и эффективные размеры областей когерентного рассеяния, относительные микронапряжения кристаллической решетки, вероятность появления дефектов упаковки деформационного и двойникового типа, плотность дислокаций. Выявлено, что указанные добавки уменьшают размеры блоков в 2—4 раза, резко увеличивают концентрацию дефектов упаковки и плотность дислокаций. Исследователи объясняют эти изменения протеканием на электроде химических превращений с выделением серы, которая входит в решетку никеля или образует сульфиды.

включением серы в решетку с образованием пересыщенного твердого раствора. Дальнейшее увеличение концентрации серы приводит к образованию системы твердый раствор серы в никеле — сульфид никеля. Сера в виде сульфида никеля, располагающаяся по границам зерен, в меньшей степени влияет на электрическое сопротивление.

При электроосаждении никеля сульфосоединения подвергаются превращениям с образованием новых соединений, о механизме влияния которых существует несколько точек зрения [4, 47, 48]. Одни исследователи считают, что эти превращения происходят по схеме $\text{R}-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{SH} \rightarrow \text{RH} + \text{NiS}$. Промежуточный продукт (меркаптан) адсорбируется на катоде и влияет на катодный процесс никелирования. В соответствии с другой концепцией на поверхности катода происходит десульфирование сульфосоединений с образованием сульфита, который затем восстанавливается до иона сульфида по схеме $\text{R}-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{RH} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{NiS}$. Обе схемы предполагают одинаковые конечные продукты и различаются промежуточными стадиями.

Распространенной добавкой, влияющей на свойства осадков никеля, является сахараин [4]. Разложение сахараина на различных активных центрах происходит двумя путями: гидрирование сахараина без отрыва серы и полное десульфирование ее молекулы. Методами химического анализа выделены продукты разложения сахараина: бензамид, бензилсультам и *o*-толуолсульфамид. Количество сахараина примерно в 2 раза больше количества серы, включенной в покрытие. При определенных условиях включение серы может происходить в процессе реакции разложения сахараина с образованием бензамида ($t_0 \approx 50^\circ\text{C}$) или *o*-толуолсульфамида ($t_0 \approx 20^\circ\text{C}$) и его непрерывного разложения.

Соотношение количеств общей серы и углерода в осадках не соответствует соотношению этих параметров в молекулах исходных органических веществ. На этом основании сделано заключение о том, что добавки подвергаются химическим превращениям (табл. 62) [47, 48].

Сера находится в осадках в виде элементарной серы сульфида или в виде других соединений. Избыточное содержание серы, по сравнению с содержанием сульфидной серы ($\leq 10\%$), является следствием адсорбции молекул добавки.

В работе [47] были выявлены основные закономерности включения серы в осадки: содержание серы возрастает с увеличением концентрации добавки; содержание серы всегда больше в осадках, полученных из более кислых электролитов; увеличение плотности тока приводит к снижению содержания серы; повышение температуры увеличивает содержание серы в осадках. Следует отметить, что эти закономерности характерны для электроосаждения, например, сплавов $\text{Me}-\text{P}$.

Структура покрытий, полученных из сернокислого электролита в присутствии серосодержащих добавок, изучена в работах [33,

Таблица 63

Результаты испытания адгезии никелевого покрытия к коррозионно-стойкой стали

i_k^* , А/дм ²	Прочность сцепления, ГПа	Расположение местного разрушения
0,54	0,048	По границе никель — сталь
1,62	0,0054	
2,70	0,318	Больше 80 % внутри никелевого покрытия
5,40	0,337	
12,80	0,488	Внутри никелевого покрытия
15,55	0,457	

* При осаждении промежуточного слоя.

ния), третий — переходом более богатого серой сульфида, возможно NiS , в равновесную фазу Ni_3S_2 .

Проведены специальные исследования [5] сплавов $Ni-S$, получаемых из электролита (г/л): сульфат никеля 100, тиосульфат натрия 0—5, цитрат натрия 15. Параметры режима: $t_0 = 30^\circ C$; $i_k = 0,1 \dots 2,4$ А/дм². Из электролита получали осадки, содержащие до 34 % S. Покрытия имели кубическую гранцентрированную решетку при содержании серы до 30%; при большей концентрации на рентгенограммах отмечены линии, соответствующие фазе Ni_3S_2 . Магнитность насыщения уменьшалась с увеличением содержания серы в сплаве и достигала нуля при атомной доле серы 25 %.

В работе [59] описаны исследования адгезии никелевых слоев, полученных из сульфаминовокислого электролита, к коррозионно-стойкой стали. Подготовка поверхности заключалась в анодном обезжиривании при $i_a = 3,24$ А/дм² в течение 2 мин, декапировании в растворе HCl (18%-ный) в течение 2 мин, нанесении никелевого подслоя из электролита (240 г/л $NiCl_2$ и 120 мл/л HCl) в течение 2 мин, осаждении толстого слоя никеля из сульфаминовокислого электролита при $i_k = 2,7$ А/дм². В табл. 63 приведены результаты испытаний.

Для исследования адгезии при повышенных температурах поверхность образцов готовили по иной методике: обезжиривание, нанесение слоя меди толщиной 0,013 мм, нанесение слоя никеля толщиной 2,54 мм из сульфаминовокислого электролита. Результаты испытаний слоя приведены ниже [59]:

Температура, $^\circ C$	316	316	538	538
Продолжительность обработки, ч	30	100	30	100
Прочность сцепления, ГПа	0,338	0,241	0,022	0,004

В гальванопластике важным объектом является исследование границы раздела при осаждении никеля на никель, по кото-

рой часто происходит расслоение. Прочность сцепления при различных способах подготовки поверхности меньше прочности никеля. Применение электронной спектроскопии позволило установить, что это объясняется выделением на поверхности никеля тончайших слоев серебра (1,0—5,0 нм), которые образуются на никеле в процессе подготовки поверхности. Хрупкие интерметаллические соединения никеля с серебром были причиной разрушения слоев никеля по границе раздела. Тщательная очистка растворов от следов серебра позволила получать прочное сцепление никелевых слоев с основой.

Пористость осадков никеля определяет структуру, формируемую на начальных стадиях роста, а также структуру толстых слоев.

Температура электролита оказывает решающее влияние на пористость (оценка методом наложения; толщина покрытия 20 мкм):

Температура, $^\circ C$	Внешний вид осадков; число пор на 1 см ²
17	Трещины, отслаивание от основы
27	Трещины по краям образца; средняя часть без пор
37	Несколько трещин по краям
47	Покрытие матовое; одна пора
57	Покрытие матовое; три поры
67	Покрытие матовое без пор
77	То же

Трещины исчезают после нагревания электролита до температуры выше $50^\circ C$; в области $50-60^\circ C$ выявлены одна — три поры на 1 см².

На пористость влияет способ подготовки поверхности перед электроосаждением ($t_0 = 55 \dots 60^\circ C$; $h = 20$ мкм):

	Число пор на 1 см ²
Химическое обезжиривание известью	10—15
Электрохимическое обезжиривание в электролите (40 г/л NaOH) при $t_0 = 40^\circ C$; $i_k = 2 \dots 4$ А/дм ²	3—7
Последовательное химическое и электрохимическое обезжиривание	0,8—2,0

Лучший способ подготовки — химическое и электрохимическое обезжиривание.

Эффективное предотвращение пористости обеспечивают добавление ПАВ «Прогресс», сульфозтоксилата и выбор приемлемой толщины осадков (> 50 мкм); на пористость влияют i_k и pH (рис. 47).

В зависимости от условий получения никеля из сульфаминовокислых электролитов его структурные характеристики имеют следующие значения [40, 41, 45]: размеры блоков когерентного рассеяния 30—110 нм; микронапряжения $(1,5-3,5) \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций $(1-8) \cdot 10^{-11}$ см⁻²; число деформационных дефектов упаковки $(2,2-6) \cdot 10^{-3}$; текстура в направлении [001]; параметр кристаллической решетки несколько меньше по сравнению со значением для никеля. Период решетки

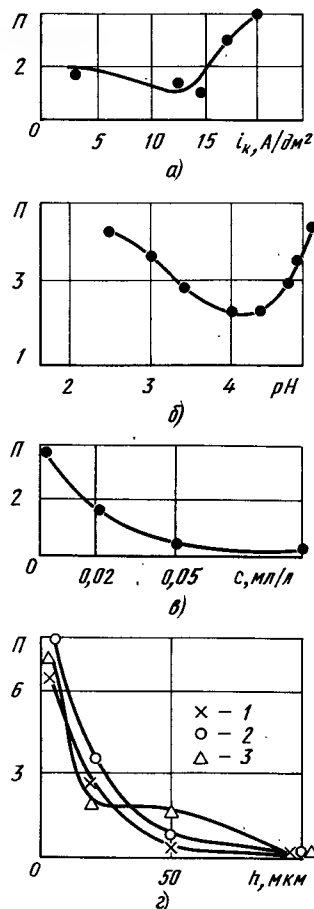


Рис. 47. Зависимость пористости Π (число пор на 1 cm^2 — средние данные по пяти измерениям) от i_k (а), pH (б), концентрации ПАВ «Прогресс» при $h = 20 \text{ мкм}$ (в) и толщины h слоя никеля (г): 1 — $i_k = 1 \text{ A/dm}^2$; 2 — $i_k = 5 \text{ A/dm}^2$; 3 — $i_k = 10 \text{ A/dm}^2$

осадка, насыщенного серой (0,05—0,005 %) равен периоду решетки никеля. В таких сплавах электронно-микроскопическими исследованиями удалось установить наличие свободного сульфида. Слои никеля, полученные из электролита без сахараина, имеют столбчатое строение, а осадки, полученные из электролита с сахараином, — слабую слоистость; содержание серы и объем водорода на 100 г осадка (для обоих случаев) составляют соответственно $c_s = 0,005 \%$; $V = 30 \text{ cm}^3$ и $c_s = 0,027 \%$; $V = 300 \text{ cm}^3$.

В слоях никеля, осажденного из сульфаминовокислого электролита при температуре 60°C , кроме водорода содержатся и другие газообразные соединения (cm^3 на 100 г осадка): $0,2 \text{ H}_2\text{O}$; $29,5 \text{ H}_2$; $2,8 \text{ CO}$; $1,7 \text{ N}_2$ (в сумме $34,2 \text{ cm}^3$).

Осадки никеля, полученные из сульфаминовокислых электролитов, представляют собой твердый раствор серы и водорода в никеле. Как показано выше, изменение физико-механических, электрических и магнитных свойств соответствует изменению структурных

характеристик и содержанию примесей в осадках. Исследованы покрытия, полученные из электролита (г/л): никель сульфаминовокислый 350; никель хлористый 3; натрия лаурилсульфат 0,1—0,2; сахараин 0,1; капроновая кислота 0,1. Параметры режима: $\text{pH} = 3 \dots 4$; $i_k = 0,5 \dots 2,0 \text{ A/dm}^2$; $t_s = 50 \dots 60^\circ \text{C}$. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, эти покрытия не имели текстуры.

На плоскостях монокристалла никеля (100), (110) и (111) [77] в зависимости от условий осаждались монокристаллические слои (толщина 5 мкм) или поликристаллические, на плоскости (111) — только поликристаллические матовые слои. На грани (111) при малых i_k осаждались покрытия с текстурой [100], а при высоких i_k — с текстурой [210] или [110].

Исследования на монокристалле меди выявили следующее [73]. В сульфаминовокислом электролите, содержащем 30 г/л

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получены поликристаллические осадки; плотность дислокаций возрастает от грани (100) к грани (110) и далее к (111); на последней грани плотность дислокаций 10^8 — 10^9 . В том же электролите, но содержащем нафталинтрисульфокислоту, плотность дислокаций на грани (111) 10^{11} — 10^{12} . Повышенные механические характеристики в работе [73] объяснены образованием структуры, напоминающей структуру химически полученного никеля.

Осадки, полученные на поверхности полированной поликристаллической меди, при низких i_k имели ориентацию [100] или [111]; при высоких i_k — [110] или [210]. Микронапряжения, определенные по положению рефлекса (420), достигали 0,2 ГПа, что близко к значению, измеренному спиральным контактометром.

В работе [66] приведены результаты исследований структуры и механических свойств осадков никеля, полученных из электролита (г/л): никель сульфаминовокислый 81; никель хлористый 1,0; борная кислота 40; ПАВ (до $\gamma = 38 \text{ мН/м}$). Параметры режима: $\text{pH} = 3,8 \dots 4,0$; $i_k = 21,5 \text{ A/dm}^2$; $t_s = 49^\circ \text{C}$.

Содержание примесей в слоях никеля почти не зависит от их толщины (табл. 64). На шлифах поперечного среза никеля выявлена столбчатая структура как в исходном состоянии, так и после термообработки при температуре 400°C . После термообработки при температуре 20 — 900°C отмечено увеличение зерна от 0,2 до 200 мкм. Это характерно и для шлифов, полученных параллельно основе, — мелкозернистая структура до термообработки и крупнозернистая после отжига при температуре 800°C . На электронно-микроскопических снимках выявлены дислокации. Направление текстуры [110].

Слои никеля, полученного из сульфаминовокислых электролитов, отличаются от слоев никеля, полученного из сернокислых электролитов, в первую очередь низкими σ . Содержание серы в осадках влияет на σ (рис. 48), которые резко уменьшаются при концентрации серы 0,005—0,010 %. Значения σ для осадков, полученных в присутствии сахараина и без него, в зависимости от содержания серы описываются одной кривой; кривая для осадков, полученных в присутствии ионов SO_4^{2-} , существенно смещена в сторону увеличения концентрации серы. По-видимому, в первом случае (кривая 1) по границам зерен адсорбируются молекулы большого объема. Высоким напряжениям сжатия соответствует высокое содержание серы в осадках.

На рис. 49 даны зависимости условного предела текучести от диаметра зерна, полученные разными авторами, и на этих зави-

Таблица 64

Содержание различных элементов в слоях никеля

Элемент	Содержание, %, элемента при толщине слоя, мм	
	0,15	0,21
C	0,033	0,0037
H	0,0003	0,0003
O	0,0030	0,028
N	0,0005	0,0006
S	0,0010	0,0010

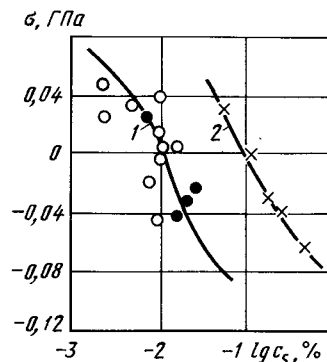


Рис. 48. Зависимость напряжений σ в осадке от содержания серы: 1 — электролит без сахарина (светлые точки) и с сахарином (темные точки); 2 — электролит с сульфитом натрия

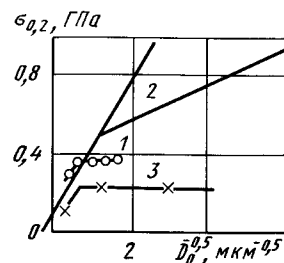


Рис. 49. Зависимость условного предела текучести от размера D_0 зерна

симостях есть участок пропорциональной зависимости $\sigma_{0,2}$ от $D_0^{-0,5}$ и участок, на котором при достаточно большом размере зерна предел текучести не зависит от его размеров. Подобный вид имеют и зависимости HV и σ_s от $D_0^{-0,5}$ (рис. 50).

Механизм пластической деформации можно описать следующим образом. При соответствующем напряжении в одном из зерен начинается пластическая деформация. Последняя происходит, когда один источник дислокации становится разблокированным и выделяет дислокационные петли, которые движутся к границе зерна или атому примеси (серы), где останавливаются. Скапливающиеся дислокации вызывают концентрацию напряжений в соседних зернах. Если концентрация напряжений достаточно велика, то источник дислокаций в соседнем зерне активизируется и испускает дислокационные петли. Эти новые петли, в свою очередь, создают концентрацию напряжений в другом зерне, что приведет к возникновению в нем пластической деформации.

Механизм течения металла связан с механизмом его разрушения. Возникновение трещин в металлах наиболее просто объяснить тем, что у конца полосы скольжения происходит концентрация напряжений, достаточных для образования трещин. Зависимость $\sigma_s = f(D_0)$ (рис. 50) подтверждает, что появление трещин является прямым следствием пластической деформации.

Одной из причин повышения прочности металлов в результате включения серы является изменение механизма деформационного упрочнения, которое обусловлено изменением ширины дислокаций, характера их распределения и взаимодействия, плотности дислокаций и т. д. Кроме изменения дислокационной структуры при включении неметаллического компонента происходит и непосредственное взаимодействие дислокаций с растворенными

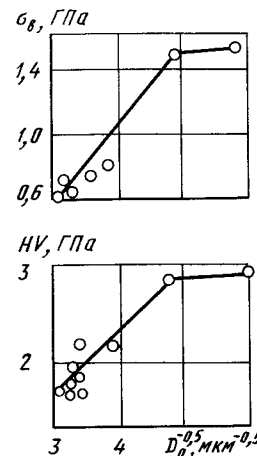


Рис. 50. Зависимость HV и σ_s от размера D_0 зерна

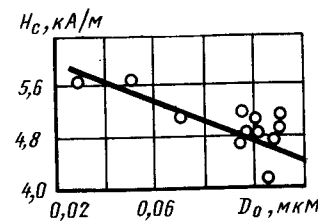


Рис. 51. Зависимость коэрцитивной силы H_c от размера зерна D_0

атомами в результате сорбции атомов на неподвижных дислокациях и соответствующего увеличения трения при движении дислокаций.

Значительное влияние размеров кристаллитов на коэрцитивную силу H_c (рис. 51) возможно в случае, когда они больше ширины доменных границ. По-видимому, H_c уменьшается не только из-за кристаллической структуры покрытия. Это может быть связано с уменьшением количества водорода в осадках, увеличением содержания серы и уменьшением напряжений в покрытии.

В процессе термической обработки в сплавах Ni—S происходят структурно-фазовые превращения, анализ которых выполняют по данным металлографических, рентгеновских и термографических исследований, а также по данным контроля изменения свойств осадков в процессе отжига [40, 45]. Результаты исследования микроструктуры и указанных свойств приведены на рис. 52—54. Анализ этих результатов позволяет судить о последовательности структурно-фазовых превращений в Ni—S осадках в процессе термообработки. Содержание серы составляло 0,005—0,008 %.

Термографические исследования сплава Ni—S с содержанием серы ≈ 1 и 0,006 %, выявили (см. рис. 52), что при температурах 70; 200; 340; 392; 538 и 630 °C происходят процессы с четко выраженными тепловыми эффектами. В работе [34] отмечено три максимума — при 100—120, 260 и 390—415 °C, а в работе [47] — два максимума — при 450 и 600 °C, причем экзотермический эффект при 600 °C связан с плавлением Ni_3S_2 в эвтектической точке.

Тепловые эффекты при температурах 70; 200 и 340 °C можно объяснить упорядочением твердого раствора и выделением водорода. Максимумы на термограммах совпадают с максимальными скоростями выделения водорода. Экзотермический эффект при

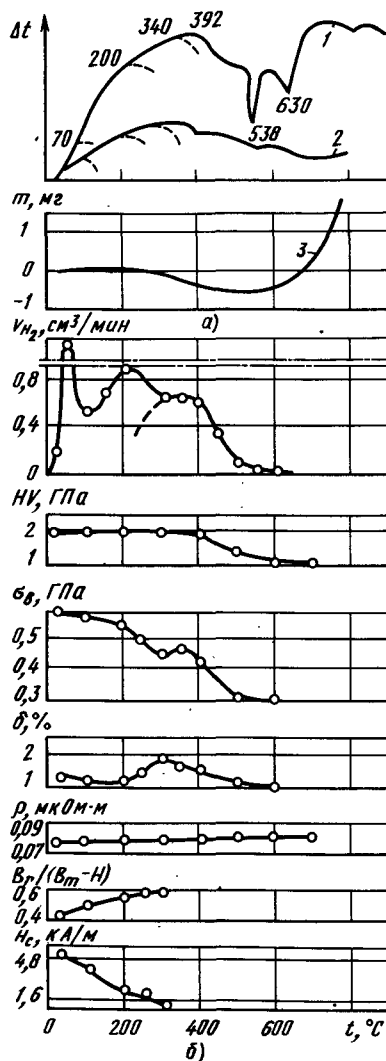


Рис. 52. Результаты исследований сплава Ni—S:

а — дифференциальные термограммы при содержании серы 1 % (кривая 1) и 0,008 % (кривая 2) и дериватограмма (кривая 3); б — зависимость свойств сплава от температуры отжига; m — изменение массы в расчете на 310 мг покрытия; V_{H_2} — объем выделившегося водорода на 100 г покрытия

температуре 392 °С вызван образованием сульфида NiS, плавление и распад которого выражаются эндотермическим эффектом при 538 °С. В результате этих процессов образуется сульфид Ni_3S_2 , который плавится при 630 °С, чему соответствует эндотермический эффект.

Результаты термогравиметрических исследований указывают на то, что масса осадков никеля уменьшается в интервале температур 250—650 °С. Это может быть следствием выгорания серы или удаления ее в виде газа, а также удаления H_2O , H_2 , CO , N_2 , присутствие которых выявлено в покрытиях. Растрескивание и разрушение покрытий, содержащих серу, свидетельствует о том, что по границам зерен в процессе термообработки выделяются сульфиды никеля. Так, осадки, содержащие ≈ 2 % серы, при отжиге в интервале температур 500—600 °С рассыпались в порошок.

Наиболее существенно изменяются HV, σ_b , δ , ρ при $t > 400$ °С в области образования и выделе-

ния фазы сульфидов. Сульфиды выделяются по границам зерен (см. рис. 53), изменяют число дислокаций и влияют на свойства сплавов. Повышение температуры приводит к существенному уменьшению σ_b и δ осадков вследствие удаления серы из решетки никеля и образования по границам зерен сульфидов никеля.

Распад твердого раствора, выход серы и водорода из решетки никеля сопровождаются снятием искажений, что способствует уменьшению H_c и $B_r/(B_m - H)$ (см. рис. 52). В интервале температур 400—500 °С происходит некоторое увеличение электрического сопротивления ρ .

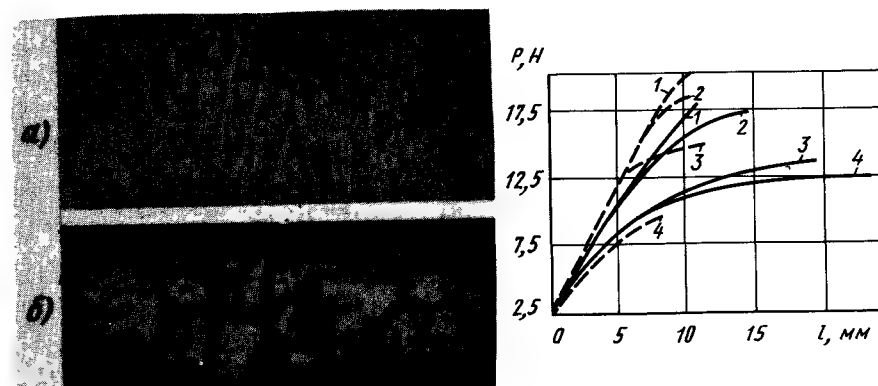


Рис. 53. Структура поперечного среза никелевого покрытия, полученного из сульфаминовокислого электролита:

а — в исходном состоянии; б — после отжига в течение 1 ч при температуре 600 °С

Рис. 54. Диаграмма растяжения никелевых осадков ($h \approx 200$ мкм), осажденных из сульфаминовокислого (штриховые линии) и сернокислого (сплошные линии) электролитов:

1 — исходное состояние; 2 — после отжига при 200 °С (1 ч); 3 — после отжига при 400 °С (1 ч); 4 — после отжига при 600 °С (1 ч)

На рис. 54 приведены диаграммы растяжения слоев никеля (толщина $h \approx 200$ мкм), полученных из сульфаминовокислых (содержание серы $c_s \approx 0,008$ %) и сернокислых ($c_s \approx 0,0002$ %) электролитов. Содержание серы влияет на σ_b и δ . Для осадков из сульфаминовокислых электролитов σ_b больше, а удлинение δ намного меньше, чем для слоев никеля, полученных из сернокислых электролитов.

Влияние температуры отжига на свойства осадков никеля описано в ряде работ [61, 68, 75]. Исследования были проведены для осадков толщиной $h = 0,625; 1,25$ и $2,25$ мм. Состав электролита: 400 г/л никеля сульфаминовокислого, 30 г/л борной кислоты; параметры режима: $pH = 4,5$; $t_0 = 57$ °С; $i_k = 4,4$ А/дм². Зависимость σ_b , $\sigma_{0,2}$ и δ от температуры изучали при температуре в пределах от —240 до +800 °С. Выявлено, что σ_b в этих условиях уменьшается от 1,02 до 0,02 ГПа. В интервале температур от —240 до +250 °С предел текучести $\sigma_{0,2}$ уменьшается от 0,65 до 0,45 ГПа; затем при температуре 250—500 °С изменение становится более резким (от 0,45 до 0,15 ГПа), и при температуре 500—700 °С $\sigma_{0,2} \approx 0,12$ ГПа. Относительное удлинение δ изменяется от 20 до 10 % при температуре отжига от —240 до 0 °С, от 10 до 20 % при температуре 0—500 °С, от 20 до 3 % при 500—800 °С. Осадки из сульфаминовокислых электролитов напоминают осадки из хлористых электролитов и существенно отличаются от катаного никеля [75]. Зависимость HV, δ , $\sigma_{0,2}$ и σ_b от температуры отжига приведена на рис. 55. Указанные свойства изменяются при температуре 400—600 °С [61].

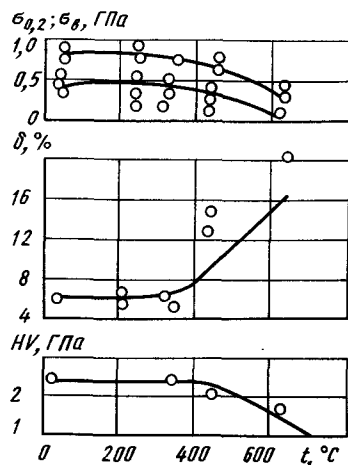


Рис. 55. Зависимость механических характеристик сплава Ni—S от температуры отжига

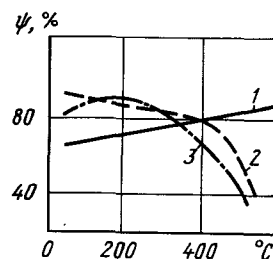


Рис. 56. Зависимость относительного сужения от температуры отжига: 1 — чистый никель; 2, 3 — электроосажденный никель (полученный в разных условиях)

Исследованы пластические свойства никеля, осажденного из сульфаминовокислого электролита (состав — см. с. 90) в широком диапазоне температур [60]. По химическому составу покрытие близко к указанному в табл. 64. Электроосажденный никель резко теряет свою пластичность при температуре отжига 350—500 °C (рис. 56). Причины этого явления можно проанализировать на основе данных табл. 65.

Увеличение поверхностной концентрации серы зависит от температуры отжига. Сера наиболее активна в электроосажденных покрытиях при температуре 550 °C. При температуре 500—630 °C

Таблица 65

Результаты электроно-спектроскопического анализа поверхности никеля (н) и электроосажденного никеля (эн)

Температура термообработки ¹ , °C	Никель	Содержание примеси (массовая доля)				
		S	Cl	C	N	O
Исходное состояние	эн	0	0	0,04	0	0,02
260	эн	0,039	0,063	0,165	0,055	0,063
	н	0	0	0,09	0,02	0,11
400	эн	0,205	0,11	0,134	0,055	0,016
	н	0,02	0,06	0,06	0,04	0,140
538	эн	1,09	0	0,038	0	0,024
	н	0,08	0,06	0,04	0,08	0,42
1000	эн	0,75	0	0,021	0	0
	н	0,12	0,07	0,085	0,02	0,04

¹ Время нагревания 1 мин; вакуум.

Таблица 66

Влияние термообработки на размер зерна

Температура отжига, °C	Размер, мкм			Содержание, %		
	субзерна	столбчатого зерна	зерна после рекристаллизации	суб-зерен	столбчатых зерен	зерен после рекристаллизации
Исходное состояние	0,2—0,3	1—3	—	50	50	—
100	0,4	1—4	—	50	50	—
200	0,3—0,5	2—5	—	50	50	—
300	0,3—1,0	2—5	—	—	—	—
400	0,6±0,4	2—5	5—6	40	40	20
500	0,6	—	9	20	—	80
600	—	—	10	—	—	100
700	—	—	50	—	—	100
800	—	—	100	—	—	100
900	—	—	100—200	—	—	100

никель и сера образуют эвтектику (Ni—Ni₃S₂). Это соответствует данным на рис. 56. Сера мигрирует к границам зерен, изменяя деформацию никеля.

Изменение размера зерна в осадках никеля в результате термообработки отражают данные табл. 66 [66].

Изменения структуры определяют соответствующие изменения физико-механических свойств (табл. 67).

Таким образом, в результате термообработки сплавов Ni—S, полученных из сульфаминовокислых электролитов, происходит распад твердого раствора серы в никеле. Сера мигрирует на границы зерен; образуется интерметаллическое соединение и происходит рекристаллизация с укрупнением зерен. В соответствии с этими структурно-фазовыми превращениями изменяются свойства сплавов.

Таблица 67

Никелевые сернокислые электролиты широко используют в различных отраслях промышленности, в том числе в технологии гальванопластики. Основные компоненты этих электролитов — сернокислый никель, хлористый никель (или хлористый натрий, аммоний) и борная кислота. Ионы Cl[−] предотвращают пассивацию анодов, а борную кислоту используют как буферное соединение и ПАВ. В сернокислые электро-

Влияние термообработки на физико-механические свойства никеля

Показатель	Значение показателя для никеля	
	в исходном состоянии	после отжига при температуре 500 °C
σ _в , ГПа	0,620	0,550
σ _{0,2} , ГПа	0,420	0,220
δ, %	7	25
HV, ГПа	2,3	1,0

литы вводят антипиттинговые добавки — вещества, уменьшающие напряжения, а также увеличивающие электрическую проводимость (серноокислые натрий, магний и некоторые другие соли). В табл. 68 приведены составы некоторых серноокислых электролитов.

Свойства никелевых осадков HV, $\sigma_{\text{вн}}$ и ρ зависят от плотности тока i_k (табл. 69). При малых i_k осаждаются твердые осадки с большим сопротивлением, так как эти условия благоприятны для соосаждения органических примесей и посторонних включений [74].

С повышением температуры электролита t_0 показатели свойств никелевых осадков (табл. 70) уменьшаются; исключение составляет коэффициент δ . С повышением t_0 осадки никеля имеют более совершенную структуру, меньше наводороживаются и становятся более пластичными.

С увеличением pH электролита (табл. 71) HV, $\sigma_{\text{вн}}$, E и σ никелевых осадков возрастают, δ и ρ — несколько уменьшаются. Структурные характеристики (микронапряжения, размеры областей когерентного рассеяния) определяют изменения свойств осадков. Количество водорода в слоях никеля значительно возрастает при $\text{pH} > 5$.

При наращивании толстых слоев никеля применяют органические добавки (блескообразователи). Использование этих веществ позволяет существенно изменять физико-механические свойства никелевых покрытий: увеличивать предел прочности и твердость, уменьшать относительное удлинение и внутренние напряжения. Органические добавки влияют на свойства никелевых отложений (табл. 72). В качестве добавок в электролиты никелирования для получения толстых слоев никеля используют сахарин, *n*-ТСА (*n*-толуолсульфамид), кумарин, фурфурол, бутиндиол, бутендиол, ацетанилид, формальдегид, пропаргиловый спирт, тиомочевину, бензолсульфамид, хиолин и многие другие; можно использовать и различные сочетания этих веществ.

Изучение влияния ПАВ на напряжения в покрытии часто затруднено тем, что действие ПАВ меняется в процессе электролиза из-за уменьшения их концентрации вследствие перехода в осадок, восстановления на катоде или окисления на аноде.

Исследованы *n*-ТСА, сульфированный нафталин и сахарин в качестве добавок в электролиты, применяемые в гальванопластике при изготовлении никелевых матриц. Исследования проводили при переменных плотности тока, температуре и $\text{pH} \approx 4,0$ в электролите следующего состава (г/л): никель серноокислый 350, никель хлористый 30, борная кислота 30; *n*-ТСА и смачиватель «Прогресс» имели переменную концентрацию.

Поверхностное натяжение по границе электролит — воздух использовали как косвенную характеристику смачивающей способности электролита. Добавление в электролит *n*-ТСА не приводит к улучшению смачивания поверхности. Ниже приведены

концентрация *o* *n*-ТСА и поверхностное натяжение γ при $t_0 = 20^\circ\text{C}$:

$c \cdot 10^3$, г/л	0	1,2	2,5	5,0	10	100
γ , мН/м	76	74	74	77	77	74

Эти данные показывают необходимость использования смачивающего агента в присутствии *n*-ТСА.

Результаты исследования влияния концентрации c вещества «Прогресс» на поверхностное натяжение γ электролита ($t_0 = 20^\circ\text{C}$) и напряжения σ в покрытии приведены ниже:

c , мл/л	0	0,05	0,10	0,50
γ , мН/м	76,0	73,3	65,5	47,7
σ , ГПа	0,19	0,11	0,11	0,12

В условиях наращивания гальванопластических копий-матриц для прессования грампластинок электролит с $\gamma = 50 \dots 65$ мН/м пригоден для работы; на матрицах исключалось образование питтинговых углублений. Кроме того, уже при концентрации ПАВ «Прогресс» 0,05 мл/л напряжения в никелевых осадках значительно уменьшались. Увеличение концентрации смачивающей добавки в 10 раз почти не изменяло напряжения.

Как и следовало ожидать, напряжения в слоях никеля зависят от концентрации *n*-ТСА (рис. 57). При значительных концентрациях *n*-ТСА в осадках возникают напряжения сжатия, а при уменьшении его концентрации — напряжения растяжения. Концентрация *n*-ТСА, при которой отсутствуют напряжения в покрытии, определяется температурой электролита: чем ниже температура, тем большая концентрация *n*-ТСА требуется.

Эксперименты, проведенные на производственной установке, показали, что после длительного использования электролита, содержащего 0,03—0,1 г/л *n*-ТСА (при $t_0 = 60^\circ\text{C}$), при высокой плотности тока (>10 А/дм²) происходит отслоение первичных никелевых пленок от поверхности оригинала. Напряжения в пленке достигали $\approx 0,20$ ГПа.

В никелевом покрытии, полученном из электролита с *n*-ТСА (применяют для затяжки оригиналов), через определенный промежуток времени возрастают напряжения; качество покрытия снижается. В этом электролите наращивание никелевых слоев выполняют при $i_k = 1 \dots 2$ А/дм² и $t_0 = 40 \dots 45^\circ\text{C}$.

В условиях проведения опыта при $i_k = 10$ А/дм² и $t_0 = 60^\circ\text{C}$ напряжения σ в осадках значительно возрастали (рис. 58, кривая 1) после протекания через электролит количества электричества $Q = 40$ А·ч/л; при более продолжительном электролизе ($Q = 120 \dots 140$ А·ч/л) $\sigma = 0,2 \dots 0,3$ ГПа. При $i_k = 1 \dots 2$ А/дм² и $t_0 = 40^\circ\text{C}$ напряжения σ резко изменялись при $Q = 15$ А·ч/л (рис. 58, кривая 2).

Напряжения более 0,06 ГПа исключаются для отложений, предназначенных для затяжки оригиналов. Такие напряжения возникают через 4—5 дней работы электролита; после этого в элек-

Таблица 68

Сериокислые электролиты никелирования

Компонент	c, г/л	t _э , °C	pH	i _к , А/дм²	Катодный выход по току ВТ _к , %
NiSO ₄ ·7H ₂ O	240—330	40—65	1,5—5,0	0,5—20	93—99
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45				
H ₃ BO ₃	35				
NiSO ₄ ·7H ₂ O	250	40—65	5,6—5,9	2—10	100
NH ₄ Cl	25				
H ₃ BO ₃	30				

Таблица 69

Физико-механические свойства никелевых осадков при различной плотности тока

i _к , А/дм²	HV, ГПа	σ _в , ГПа	ρ, мкОм·м	Примечания: 1. Состав электролита (г/л): NiSO ₄ ·7H ₂ O 210—300; NiCl ₂ ·6H ₂ O 45—60; H ₃ BO ₃ 20—30. Параметры режима: t _э = 50 ... 60 °C; pH = 2,5 ... 3,0. 2. При i _к = 5,0 А/дм²: σ _в = 0,37 ... 0,47 ГПа; σ _т = 0,2 ... 0,3 ГПа; δ = 0,28 ... 0,32 %; E _т = 0,166 ... 0,188 ГПа; σ ₋₁ = 0,21 ... 0,24 ГПа (база 10 ⁷ циклов)
0,25	3,22	—	—	
0,5	1,78	—	—	
1,0	1,94	0,20	0,087	
2,0	1,38	0,19	0,082	
5,0	1,42	0,12	0,077	
10,0	1,86	0,11	0,076	
25,0	2,34	0,14	0,075	
300—400 *	3,4	—	—	

* Скорость подачи электролита 13,7 м³/ч.

Таблица 70

Физико-механические свойства никелевых осадков при различной температуре электролита (i_к = 5 А/дм²)

t _э , °C	HV, ГПа	σ _в , ГПа	δ, %	E, ГПа	σ ₋₁ , (10 ⁷ циклов), ГПа	σ ₋₁ /σ _в	σ, ГПа	ρ, мкОм·м
20	3,00	—	—	—	—	—	0,155	0,086
30	—	0,65	15	0,166	0,25	0,48	0,135	—
40	1,70	—	—	—	—	—	0,120	—
55	—	0,37	32	0,165	0,21	0,53	0,110	—
60	—	—	—	—	—	—	0,105	—
70	1,50	—	—	—	—	—	—	0,079
80	—	0,35	35	0,191	—	—	—	0,083 **

* База испытаний 10⁷ циклов.** При t_э = 85 °C.

Таблица 71

Физико-механические свойства никелевых осадков при изменении pH электролита (i_к ≈ 5 А/дм²; t_э = 50 ... 60 °C)

pH	HV, ГПа	σ _в , ГПа	δ, %	E, ГПа	σ, ГПа	ρ, мкОм·м	Микронапряжения [34]	D ₀ , нм [34]	V _H , см³ на 100 г осадка
2	1,38	0,46	31	—	0,17	0,075	0,0010	61,5	80
3	1,40	0,46	28	0,165	0,13	—	—	—	—
4	1,30	0,42	35	—	0,131	—	—	—	100
5	1,50	0,51	25	0,171	0,160	0,074	—	—	150
5,3	2,15	0,69	21	—	0,40	—	0,0008	900,0	250
6,0	—	—	—	—	0,52	—	0,0020	15,0	1700

Примечание. При pH = 3 предел выносливости σ₋₁ = 0,21 ГПа (база испытаний 10⁷ циклов).

Таблица 72

Физико-механические свойства никелевых осадков, полученных из электролитов с органическими добавками

Органические добавки	c, г/л	HV, ГПа, электролита		σ _в , ГПа	σ, ГПа
		без до- бавки	с добав- кой		
Бензилдисульфоновая кислота	0,6	2,80	3,80	—	—0,035
Бутидиол	0,2	—	4,60	—	0,035
Кумарин	0,5	2,20	6,20	—	0,045
	1,0		5,74	—	0,084
	3,0		5,78	—	0,085
Цистин	0,5—0,8	2,50	4,50	—	—
Нафталиндисульфоновая кислота	1,0	2,80	3,80	—	—0,080
Сахарин *	8,0	2,50	6,50	—	0,01
	0,03	2,20	5,20	—	—0,08
	3,0	2,20	5,80	—	—0,08
n-TCA	2,0	2,10	5,70	—	—
Нафталинтрисульфоновая кислота **	0,02	—	—	1,75	—
Никеля бензолсульфонат Триаминтолилфенилметан- хлорид ***	1,00	—	—	0,98	—0,028
	7,5	—	—	1,49	—
	0,005—0,01	—	—	—	—

* При концентрации 4 г/л E = 0,183 ГПа.

** δ = 5 %; σ₋₁ = 0,69 ГПа; σ₋₁/σ_в = 0,576.

*** ρ = 0,124 мкОм·м.

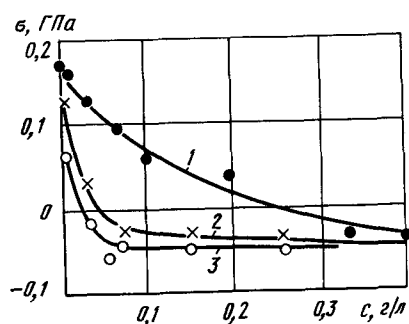


Рис. 57. Зависимость напряжений в никелевом слое от концентрации *n*-TCA и температуры $t_{\text{э}}$ электролита:

1 — $t_{\text{э}} = 20^{\circ}\text{C}$; 2 — $t_{\text{э}} = 40^{\circ}\text{C}$; 3 — $t_{\text{э}} = 60^{\circ}\text{C}$

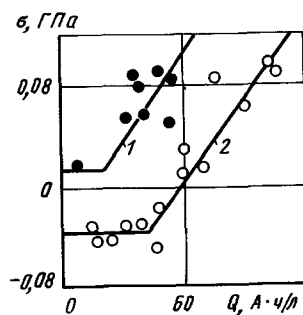


Рис. 58. Зависимость напряжений в никелевом покрытии от количества электричества Q (0,1 г/л *n*-TCA):

1 — $t_{\text{э}} = 40^{\circ}\text{C}$; $i_{\text{к}} = 1 \dots 2 \text{ А/дм}^2$; 2 — $t_{\text{э}} = 60^{\circ}\text{C}$; $i_{\text{к}} = 10 \text{ А/дм}^2$

тролите изменяют содержание *n*-TCA и жидкости «Прогресс». Один раз в 1—2 месяца электролит подвергают очистке активированным углем от органических примесей и вновь корректируют по концентрации органических добавок.

Химическое разложение *n*-TCA в процессе длительного электролиза и значительное увеличение в связи с этим напряжений растяжения не позволили использовать эту добавку для гальванопластики в условиях интенсивного наращивания слоев.

В качестве добавки был применен сульфированный нафталин. Влияние сульфированного нафталина на напряжения в покрытии исследовано при температурах 20 и 60 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 59). Как видно из полученных данных, при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$ приемлемая концентрация сульфированного нафталина (CH) 0,006—0,01 мл/л. При этих концентрациях напряжения в покрытии достигают 0,03—0,04 ГПа. Температура электролита сильно влияет на кинетику процесса, приводящего к уменьшению напряжений. При температуре 20 $^{\circ}\text{C}$ скорость этого процесса уменьшается в 2—4 раза.

Изучение влияния длительности электролиза на напряжения в покрытии при концентрации CH 0,1 мл/л показало, что в отличие от *n*-TCA в присутствии CH не происходит значительного увеличения напряжений. Электролиты с этой добавкой длительное время использовали в производстве.

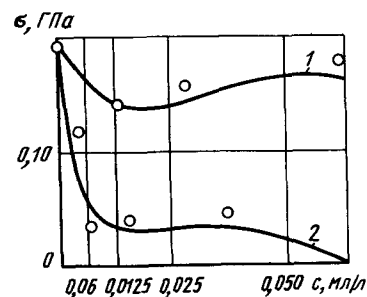


Рис. 59. Зависимость напряжений в покрытии от концентрации сульфированного нафталина при температуре 20 (кривая 1) и 60 $^{\circ}\text{C}$ (кривая 2); состав электролита: 350 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3 ; pH = 4; $i_{\text{к}} = 3 \text{ А/дм}^2$

Свойства никелевых отложений при различной концентрации *c* сахарина

c , г/л	σ , ГПа	HV, ГПа	$\sigma_{\text{в}}$, ГПа	δ , %
0	+0,160	2,0	0,55	28
0,2	—0,029		—	—
0,5	—0,041	2,5	0,70	10
1,0	—0,040		—	—

В табл. 73 приведены данные, характеризующие зависимость напряжений и твердости покрытий от концентрации сахарина.

Как видно из табл. 73, с увеличением концентрации сахарина внутренние напряжения меняют знак, твердость и предел прочности возрастают, а коэффициент удлинения уменьшается.

Из электролитов с серосодержащими добавками получают осадки, включающие серу и углерод (табл. 74).

Известно выравнивающее действие кумарина, динитриладимината, сахарина, 8-хиолинсульфокислоты в сернокислых и сульфаминовокислых электролитах. Выравнивающий эффект обусловлен уменьшением выхода по току никеля на микровыступах (где концентрация выравнивающей добавки больше) по сравнению с микроуглублениями. Одно из основных свойств

Таблица 74

Содержание серы в никелевых осадках, полученных из сернокислого электролита¹ в присутствии различных серосодержащих органических добавок (кислот)

Кислота ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	Содержание, %	
	серы	углерода
Бензолсульфоновая	0,019	0,01
Нафталинмоносульфоновая	0,026; 0,056	0,01
Нафталиндисульфоновая	0,032; 0,035	0,01
Нафталинтрисульфоновая	0,034	—
Нафтиламиномоносульфоновая	0,10; 0,18	0,39; 0,68
Нафтиламинодисульфоновая	0,11	0,04; 0,38
Нафтолмоносульфоновая	0,026; 0,057	0,01
Нафтолдисульфоновая + сахарин ²	0,018; 0,037	0,01

Примечание. Содержание серы и углерода в никелевых осадках, полученных из подобных электролитов без органических добавок, составляло соответственно 0,002 и 0,01 %.

¹ $i_{\text{к}} = 4 \text{ А/дм}^2$; $t_{\text{э}} = 55^{\circ}\text{C}$; pH = 4,0.

² Концентрация сахарина $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

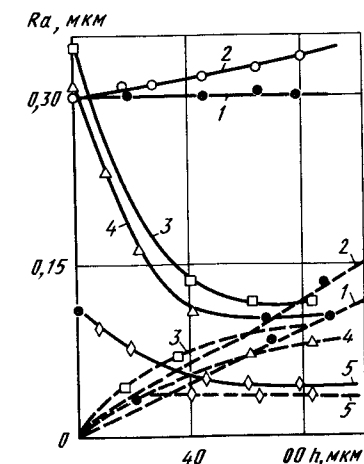
выравнивающих добавок — их сильное ингибирующее действие на разряд ионов никеля; при этом они не воздействуют на процесс восстановления водорода.

В электролитах никелирования всегда присутствуют смачивающие агенты, используемые для предотвращения питтинга. Чаще всего их применяют совместно с блескообразователями. Например, натрия лаурилсульфат при концентрации до 0,2 г/л не влияет на кинетику катодного процесса. Увеличение концентрации больше 0,2 г/л приводит к торможению процесса из-за пассивирования осаждающегося никеля. В приэлектродном слое в присутствии ПАВ образуются мицеллы, которые улучшают рассеивающую способность электролита. Следует учитывать, что хромирование никеля, полученного из электролитов с лаурилсульфатом натрия, затруднено из-за неполного закрытия поверхности хромом.

Выполнено электронно-микроскопическое исследование включений различных примесей (ПАВ) в осадках никеля толщиной 40 нм, полученных при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм² из раствора (г/л): сернокислый никель 120; хлористый никель 40, борная кислота 40. Результаты исследования показали, что плотность включений ρ_v на 1 см³ осадка зависит от концентрации добавки в электролите [36]:

$\rho_v \cdot 10^{-18}$	0,01	0,1	1,0
	90	2,3	4,2

Исследования шероховатости поверхности электроосажденного никеля проведены В. Н. Голубевым и др. в электролите состава (г/л): никель сернокислый 250, никель хлористый 60, борная кислота 30. Параметры режима: рН = 5,0 ... 5,3; $t_b = 20^\circ\text{C}$; $i_k = 2$ А/дм²; перемешивание электролита выполняли интенсивной вибрацией ячейки с частотой 100 Гц и амплитудой 0,5 мм. Образцами служили либо полированные, либо продольно-шлифованные пластинки. Шероховатость оценивали на профилографе «Калибр».



Результаты исследования приведены на рис. 60. С увеличением толщины слоя никеля, наносимого из выравнивающих электролитов на по-

Рис. 60. Зависимость параметра шероховатости поверхности электроосажденного никеля от толщины осадка, полученного в электролите:

1 — без добавок; 2 — с сахаринном (0,15 г/л); 3 — с дифениламинном (0,1 г/л); 4 — с мочевиной (0,1 г/л); 5 — с кумарином (0,1 г/л); сплошные и штриховые линии — осаждение соответственно на шлифованную и полированную поверхность

лированную (штриховые линии 3, 4, 5) и шлифованную (сплошные линии 3, 4, 5) поверхность, параметр шероховатости Ra стремится к некоторому предельному значению $Ra_{пр}$, характерному для каждого электролита. Так, для растворов с добавкой мочевины и дифениламина $Ra_{пр} = 0,9 \dots 0,12$ мкм, а для растворов с кумарином $Ra_{пр} = 0,025 \dots 0,030$ мкм. При использовании электролитов, не обладающих выравнивающей способностью (кривые 1 и 2), предельное значение отклонения профиля не достигается, и зависимости $Ra - h$ становятся линейными.

В практическом отношении эти исследования позволяют получать осадки с заданным микрорельефом поверхности. Следует стремиться к тому, чтобы копия со стороны наращивания была гладкой, тогда во многих случаях исключается операция шлифования.

Для изделий, полученных методом гальванопластики, важной характеристикой является содержание и распределение водорода по толщине осадка. Степень наводороживания определяется условиями электролиза, значениями рН, i_k , t_b , природой добавок, природой металла. По степени наводороживания при электрическом осаждении металлы группы железа располагаются в такой последовательности: Fe; Co; Ni. В работе [36] предполагается взаимосвязь напряжений и количества водорода в осадках.

Зависимости количества водорода от рН и i_k имеют сложный характер. Больше водорода содержат осадки при малых рН; осадки, полученные при $i_k < 2$ А/дм², содержат несколько больше водорода, чем осадки, полученные при более высоких значениях i_k .

Значительно уменьшается количество водорода при повышении температуры (см. рис. 40).

Распределение водорода по толщине наращиваемого слоя металла исследовано (А. А. Явич и др.) в следующих электролитах: I — 282 г/л NiSO₄; 30 г/л H₃BO₃, рН = 3; $i_k = 5,0$ А/дм²; $t_b = 30^\circ\text{C}$; II — 282 г/л NiSO₄; 10⁻³ г/л KI; рН = 2; $i_k = 2,0$ А/дм²; $t_b = 50^\circ\text{C}$. Количество водорода определяли методом вакуум-нагрева при температуре 400 °C и остаточном давлении в системе 1,33 · 10⁻³—1,33 · 10⁻⁴ Па. Результаты исследований приведены на рис. 61. Содержание водорода в осадке существенно зависит от его толщины и условий получения. Больше водорода содержат первые слои металла ($h \leq 50$ мкм); при $h > 50$ мкм содержание водорода практически постоянно. Эта закономерность связана с тем, что на начальном этапе электролиза восстановление ионов никеля заторможено, и преимущественно происходит выделение водорода. Осадки, полученные из электролита II (рис. 61, кривая 2), содержат значительно меньше водорода, чем осадки, полученные из электролита без ионов иода. По-видимому, процесс наводороживания тормозят адсорбированные ионы I⁻.

Различные блескообразователи и ПАВ влияют на механизм включения водорода и его содержание в покрытии (рис. 62).

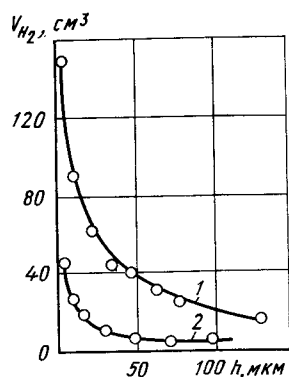


Рис. 61. Зависимость объема водорода на 100 г никелевого осадка, полученного в электролите I и II (кривые 1 и 2), от толщины h осадка

Сахарин, бензолсульфамид, *n*-толуолсульфамин существенно уменьшают наводороживание вследствие адсорбции на активных центрах, затрудняя включение водорода в осадок [28].

Результаты исследований (Ю. Д. Гамбург, Т. Е. Цупак) показали, что водород в никелевых слоях содержится в виде твердого раствора внедрения, в составе органических молекул и в молекулярном виде внутри микропустот размером около 1 нм.

Адгезия никелевых слоев к основному металлу имеет большое значение в гальванопластике. В большинстве случаев (табл. 75) трещины возникают в основном металле, так как прочность сцепления того же порядка, что и прочность основного металла.

Электролитическое осаждение кобальта. Кобальтирование не нашло такого широкого распространения в гальванопластике, как никелирование. Кобальтовые копии в виде изделий или их основной части можно изготавливать только для специальных целей. Сульфаминовокислые электролиты кобальтирования более перспективны, чем сернокислые, хлористые и другие.

Составы некоторых электролитов кобальтирования приведены в табл. 76.

Из всех электролитов, указанных в табл. 76, получали качественные покрытия разной толщины (светло-серые, матовые).

Выход по току зависит от условий ведения процесса, pH и t_a . По данным [55, 79] ВТ > 98 %. В зависимости от pH, t_a и i_k выход по току колеблется в пределах от 90 до 99,3 % [77], увеличиваясь с ростом t_a , i_k и pH. Так, при pH = 2,5 ВТ на 1–2 % меньше, чем при pH = 5, в тех же условиях осаждения. Для электролитов, описанных в работе [77], ВТ = 96 ... 100 % и зависит от pH, t_a и i_k .

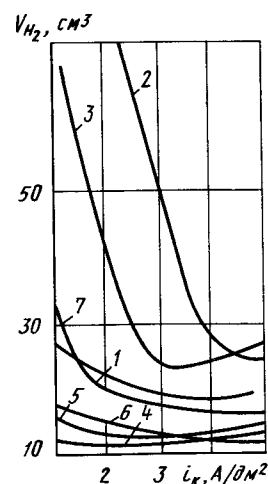


Рис. 62. Зависимость объема выделившегося водорода (на 100 г осадка) от плотности тока (состав электролита: 280 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 45 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3 ; параметры режима: pH = 3,5; $t_a = 55^\circ\text{C}$; $h = 15$ мкм):

1 — без добавок; 2 — с пропаргильным спиртом (7,4 ммоль/л); 3 — с тиомочевой (0,37 ммоль/л); 4 — с сахаринном (1 г/л); 5 — с бензилсульфамидом (7,4 ммоль/л); 6 — с *n*-ТСА (7,4 ммоль/л); 7 — с жинколином (0,1 ммоль/л)

Прочность сцепления никеля, осажденного из сернокислого электролита, с различными металлами и сплавами без разделительного слоя

Металл основы	Прочность сцепления, ГПа	Расположение локальных трещин
Сплав Ni—Cr—Mo ($\sigma_B = 1,025$ ГПа)	0,82	В покрытии В основе В основе или в покрытии
Сталь с 3 % Ni (кованая)	0,505	
Мягкая сталь (катаная)	0,44	
Закаленная сталь	0,346	В основе
Чистое железо	0,11	
Латунь	0,37	
Фосфористая бронза	0,236	
Медь (выдавленный стержень)	0,292	
Дюралюминий	0,378	
Алюминий	0,055	

В табл. 77 приведены некоторые физико-механические характеристики кобальтовых покрытий.

Как видно из табл. 77, твердость покрытия HV достигает 5,0 ГПа. Монокристалл кобальта имеет среднюю твердость 2,1 ГПа. Напряжения в кобальтовых покрытиях весьма велики; предел прочности при растяжении с повышением температуры отжига возрастает до максимума, затем уменьшается; пластические характеристики низкие. Зависимости на рис. 63 характеризуют изменение HV, δ и $\sigma_{0,2}$ (сплошные линии), а также σ_B (штриховая линия) в процессе термообработки; эти свойства слабо увеличиваются при температуре 300–500 °C [61].

Структура кобальтовых покрытий изучена на монокристаллах кобальта и медных сетках [77]. Монокристаллы кобальта были ориентированы по плоскостям (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) и (0001). Покрытия на плоскостях (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 0) (pH = 5 и $t_a = 65^\circ\text{C}$, состав электролита 2 — см. табл. 76) были блестящими монокристаллическими в широких пределах i_k и значительной толщине. Поликристаллические покрытия преимущественно были ориентированы в направлении [11 $\bar{2}$ 0] и [10 $\bar{1}$ 0]. Степень совершенства текстуры зависела от условий осаждения; покрытия были блестящими, светло-серыми, с небольшими размерами зерен.

При pH = 2,5 ($t_a = 65^\circ\text{C}$, состав электролита 2 — см. табл. 76) выявлена кубическая модификация кобальта с

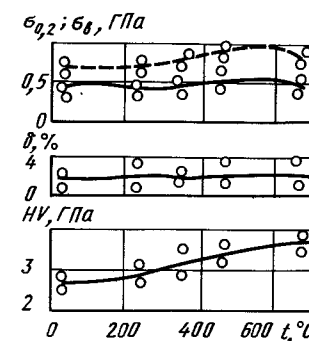


Рис. 63. Зависимость механических свойств кобальтовых покрытий от температуры термообработки

Таблица 76

Сульфаминовокислые электролиты кобальтирования

Номер электролита	Компонент	Концентрация	Параметры режима электроосаждения
1	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ HNNH_2SO_3 $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$	1 моль/л До необходимого значения pH 10—50 г/л	$\text{pH} \geq 1$; $t_a = 20 \dots 50^\circ\text{C}$; $i_k = 0,5 \dots 2,0 \text{ A/дм}^2$
2	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ Формамид ПАВ	450 г/л 30 мл/л 375 мл/л	$\text{pH} = 2,5 \dots 5,5$; $t_a = 20 \dots 50^\circ\text{C}$; $i_k = 1,5 \dots 15 \text{ A/дм}^2$
3	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 Натрия фторид	20 80 г/л 30 г/л 4 г/л	$\text{pH} = 5,3$; $t_a = 20 \dots 60^\circ\text{C}$; $i_k = 12 \text{ A/дм}^2$; частота вращения катода 1200 мин^{-1}
4	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3	1,5 моль/л 30 г/л	$\text{pH} = 2,5 \text{ и } 5$; $t_a = 25 \text{ и } 65^\circ\text{C}$; $i_k = 0,5 \dots 100 \text{ A/дм}^2$
5	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 CoCl_2	1 моль/л 30 г/л 10 г/л	$\text{pH} = 1,5 \dots 5,0$; $t_a = 25$; и 45 и 65°C ; $i_k = 1,0 \dots 100 \text{ A/дм}^2$
6	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ Глицин	1,5—3 моль/л 10 г/л	$\text{pH} = 3,5 \dots 4,5$; $t_a = 65^\circ\text{C}$; $i_k = 10 \dots 200 \text{ A/дм}^2$
7	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3^*$	0,1 моль/л 30 г/л —	$\text{pH} = 1$; $t_a = 25^\circ\text{C}$; $i_k \leq 10 \text{ A/дм}^2$
8	$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 CoBr_2 Натрия лаурил-сульфат	79 г/л 30 г/л 14 г/л 3 г/л	$\text{pH} = 4,0$; $t_a = 38 \dots 60^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \dots 5 \text{ A/дм}^2$

* Концентрация не указана; добавляют для улучшения блеска покрытий.

Таблица 77

Физико-механические характеристики кобальтовых покрытий

Характеристика, единица	Значение характеристики	Литература
HV, ГПа	4,20 ($i_k = 3 \text{ A/дм}^2$; $t_a = 20^\circ\text{C}$) 2,06 ($i_k = 6 \text{ A/дм}^2$; $t_a = 40^\circ\text{C}$)	[55]
	2,10 (монокристалл кобальта) 4,60—5,0 [плоскости (10 $\bar{1}0$) и (11 $\bar{2}0$)] 3—4 (поликристаллическое покрытие)	[77]
	2,5—3,3	[55, 61]
σ , ГПа	0,155 ($i_k = 3 \text{ A/дм}^2$; $t_a = 40^\circ\text{C}$) 0,14	[55]
σ_b , ГПа	0,63 1,0 (455 $^\circ\text{C}$) 0,80 (620 $^\circ\text{C}$)	[61]
δ , %	1—3	

текстурой [110]; количество этой модификации увеличивалось с ростом i_k и понижением температуры электролита; покрытия были светло-серыми, матовыми.

Структура кобальта, полученного из трех различных электролитов (см. табл. 76), описана ниже.

Электролит 5. При оптимальных значениях $\text{pH} = 3,5 \dots 4,5$ с увеличением концентрации соли кобальта напряжения в покрытии σ уменьшаются; ровные качественные покрытия осаждаются при достаточно высоких i_k . С увеличением pH ($t_a = 65^\circ\text{C}$) для блестящих и матовых покрытий характерны различные направления текстуры:

$\text{pH} \dots$	2,5	3,0	4,5	5,5
Фаза	$\alpha\text{-Co} \geq \beta\text{-Co}$	$\alpha\text{-Co} > \beta\text{-Co}$	$\alpha\text{-Co}$	$\alpha\text{-Co}$
Плоскость	Нет текстуры	[11 $\bar{2}0$] + [10 $\bar{1}0$]	[10 $\bar{1}0$] + [11 $\bar{2}0$]	[0001]

Отмечено увеличение количества фазы $\beta\text{-Co}$ с уменьшением pH и снижением t_a .

В электролите 6 (см. табл. 76) при $\text{pH} = 4,5$ получено покрытие светло-серое, матовое; с увеличением i_k размеры зерен увеличиваются; структура гексагональная плотно-упакованная (ГПУ); текстура меняется от [11 $\bar{2}0$] до [10 $\bar{1}0$], выражена сильно. При $\text{pH} = 1,5$ и $t_a = 25^\circ\text{C}$ осаждаются светло-серые, полублестящие покрытия с пittingом и мелкозернистой структурой. В покрытиях

Электролиты кобальтирования

Компонент	c , г/л	t_0 , °C	i_k , А/дм ²	ВТ, %
CoSO ₄ ·7H ₂ O H ₂ BO ₃ NaCl	300—500 40—45 15—20	20—40	4—10	95—100
CoCl ₂ ·6H ₂ O H ₂ BO ₃ HCl	300—400 30—45 До pH = 2,3 ... 4,0	55—70	5,0—6,5	86—98

преобладает фаза β -Co с текстурой [110], причем степень ее совершенства возрастает при значительных i_k . На шлифах поперечного среза покрытий выявлена слабо выраженная столбчатость.

В электролите 7 осаждали блестящие покрытия при $i_k = 10$ А/дм²; благоприятное влияние на блеск оказывала добавка NH₄(NH₂SO₃). Покрытия имели решетку ГПУ без преимущественной ориентации.

Осадки толщиной 100—250 мкм [42, 53] наращивали при $i_k \approx 7$ А/дм², pH = 2, $t_0 = 60$ °C в электролите следующего состава (г/л): кобальт сульфаминовоокислый 430, натрий хлористый 15, борная кислота 30, сахарин 1, добавка «Прогресс» 0,1 мл/л. При $i_k < 2$ А/дм² осаждения кобальтовых покрытий не происходило или не образовывалось сплошное покрытие. Из указанного состава осаждали осадки с крупнокристаллической структурой, без дендритов и питтинга. Осадки содержали $\approx 0,2$ % серы. Рентгеноструктурными исследованиями выявлено, что покрытия были двухфазными, причем количество β -Co значительно больше, чем α -Co. Параметры решетки: для β -Co $a = 0,361$ нм; для α -Co $a = 0,261$ нм, $c = 0,397$ нм, текстура не обнаружена. Наличие двух фаз покрытий отмечено и в работе [77]. Структура шлифа поперечного среза крупнокристаллическая с хаотическим распределением зерен.

Физико-механические свойства кобальтовых слоев: $\rho \approx 0,1$ мкОм·м; $\sigma_b \approx 0,52$ ГПа; $\delta \approx 5 \dots 6$ %; $HV \approx 2,5$ ГПа; $\sigma \approx 0,06$ ГПа. Плотность тока обмена кобальта при возрастании температуры электролита увеличивается и составляет 0,063 А/дм² при $t_0 = 20$ °C; 0,16 А/дм² при $t_0 = 40$ °C; 0,35 А/дм² при $t_0 = 60$ °C и 0,63 А/дм² при $t_0 = 80$ °C. При возрастании температуры в 4 раза i_c увеличивается на порядок.

Кобальтовые покрытия осаждают из сульфатных и хлоридных электролитов (табл. 78). Некоторые свойства покрытий, полученных из электролитов указанного типа, приведены в табл. 79.

Электролитическое осаждение железа. Электролиты для осаждения железа редко используют в гальванопластике. В последние годы уделяют внимание сульфаминовоокислым электролитам. Составы некоторых электролитов железнения приведены в табл. 80.

Как видно из табл. 80, электролиты содержат основную соль — железо сульфаминовоокислое и буферную добавку — борную кислоту; в некоторые электролиты вводят комплексообразователи — аммоний сульфаминовоокислый, бифторид аммония, мочевины (перспективная добавка), сахарин. В электролитах 1—3 качественные осадки железа получают при концентрации ионов Fe²⁺ 50—85 г/л, $t_0 = 17 \dots 50$ °C и $i_k = 1 \dots 10$ А/дм². В электролитах 6—7 можно наращивать осадки при более высоких i_k (20—25 А/дм²). Для исключения питтинга электролит интенсивно перемешивают или вводят ПАВ. В электролите 7 получают более блестящие покрытия, чем в электролите 6.

Условия получения блестящих покрытий в электролите 6 для железа более жесткие, чем для никеля и кобальта. Это прежде всего относится к pH. В электролите 9 [65] исследовано влияние концентрации Fe²⁺, мочевины, борной кислоты, pH, t_0 и i_k на ВТ и качество покрытий. Установлено, что ВТ = 82 ... 97 % при изменении содержания ионов Fe²⁺ от 25 до 95 г/л; ВТ = 65 ... 92 % при pH = 1,8 ... 2,2; ВТ = 94 ... 75 % при $t_0 = 30 \dots 80$ °C; ВТ = 86 ... 65 % при изменении концентрации мочевины от 0 до 180 г/л; ВТ = 30 ... 92 % при $i_k = 1 \dots 12$ А/дм². Изменение содержания борной кислоты и ионов SO₄²⁻ мало влияет на ВТ. При концентрации SO₄²⁻ более 20 г/л получают покрытия низкого качества. Увеличение содержания сахараина от 0 до 0,5 г/л несколько уменьшает ВТ. Окисление Fe²⁺ в Fe³⁺ уменьшает ВТ, снижает качество осадков и их адгезию. Из электролита железнения 9 получают блестящие покрытия без пор и трещин.

В электролите 10 исследовано влияние концентрации Fe²⁺, pH, i_k и t_0 на ВТ и качество осадков. По рассеивающей способности этот электролит аналогичен электролиту серно-кислого меднения. Железные покрытия толщиной 0,5 мм имели шероховатую, без блеска поверхность, их структура была однородной, без трещин и питтинга. Возникновению трещин и питтинга

Таблица 79

Физико-механические и магнитные характеристики осадков кобальтовых покрытий

Электролит	ρ , мкОм·м	σ_b , ГПа	δ , %	HV, ГПа	σ , ГПа	H_{cs} , кА/м	$B_r/(B_m - H)$
Сульфатный	0,10	0,5—1,2	0,006— 0,019	2,90— 3,70	0,10— 0,24	1,2	0,4
Хлоридный	—	55	—	3,70	0,17— 0,56	0,8	0,57

Сульфаминовокисные электролиты железнения

Номер электролита	Компонент	Концентрация, г/л	Параметры режима электроосаждения	Качество покрытия; ВТ	Литература
1	Fe^{2+} HNNH_2SO_3	56 60	$t_9 = 33^\circ\text{C}$; $i_k = 8 \text{ A/дм}^2$	Компактное, ровное	[61]
2	Fe^{2+} HNNH_2SO_3 Глицерин	83 50 50 *	$t_9 = 17^\circ\text{C}$; $i_k = 3,1 \text{ A/дм}^2$	Компактное, неровное с питтингом	[77]
3	Fe^{2+} HNNH_2SO_3	58 60	$t_9 = 24^\circ\text{C}$; $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$	С полосами; $\text{ВТ}_a = 99\%$; $\text{ВТ}_k = 69\%$	
4	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ Fe (металл) $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ Формальдегид	400 100 30 10 **	$t_9 = 45 \dots 55^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,0 \dots 2,5$; $i_k = 10,9 \dots 16,3 \text{ A/дм}^2$	$\text{ВТ}_k = 97 \dots 99\%$; $\text{ВТ}_a = 100\%$	[55]
5	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ Fe (металл) $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$	124 28 20	$t_9 \approx 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2$; $i_k \approx 3 \dots 7 \text{ A/дм}^2$	Ровное	[77]
6	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	0,2 ***	$t_9 = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,4$; $i_k = 15 \text{ A/дм}^2$; интенсивное перемешивание	Блестящее; $\text{ВТ}_k = 80\%$; $\text{ВТ}_a = 90\%$	

Продолжение табл. 80

Номер электролита	Компонент	Концентрация, г/л	Параметры режима электроосаждения	Качество покрытия; ВТ	Литература
7	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ H_3BO_3	0,2 *** 0,8 *** 30	$t_9 = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,4$; $i_k = 15 \text{ A/дм}^2$ интенсивное перемешивание	—	[77]
8	Fe^{2+} $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$	0,9 *** 30	$t_9 = 43 \dots 49^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,0 \dots 2,5$; $i_k = 5,4 \dots 16,0 \text{ A/дм}^2$	—	—
9	Fe^{2+} H_3BO_3 Мочевина	28,1 25 180	$t_9 = 50^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,2$; $i_k = 4 \dots 5 \text{ A/дм}^2$	Блестящее без пор и трещин; $\text{ВТ} = 65 \dots 92\%$	[65]
10	Fe^{2+} Сахарин NH_4HF_2	95 0,2 10	$t_9 = 60 \dots 70^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3$; $i_k = 5 \dots 10 \text{ A/дм}^2$	Ровное, без питтинга; $\text{ВТ} = 75 \dots 85\%$	
11	Fe^{2+} Сахарин NH_4HF_2 Мочевина	95 0,2 10 30	$t_9 = 50 \dots 70^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,5 \dots 3,0$; $i_k = 2 \dots 10 \text{ A/дм}^2$	Гладкое; $\text{ВТ} = 60 \dots 80\%$	
12	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 HNNH_2SO_3	0,5—2,5 *** 0,25—0,5 *** До нужного pH	$t_9 = 30 \dots 60^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,4 \dots 3,2$; $i_k = 2 \dots 7,0 \text{ A/дм}^2$	Ровное	[77]

* см³/л.
** мл/л.
*** моль/л.

препятствует введение в электролит NH_4HF_2 ; при этом хрупкость не увеличивается.

Влияние сахараина, *n*-толуолсульфамида (*n*-ТСА) и натрия нафталин 1,3,6-трисульфата (ННТ) изучали по напряжениям σ и внешнему виду покрытий, полученных в электролите 10. Добавление сахараина уменьшает σ , причем быстрое уменьшение происходит при его концентрации $\leq 0,2$ г/л, а более медленное — при концентрации сахараина $\leq 0,3$ г/л. При введении в электролит сахараина напряжения в покрытии сохраняли постоянную величину. Покрытия, полученные из электролита с 0,2 г/л сахараина, имели такой же внешний вид, как и полученные из электролита без сахараина; при содержании сахараина 0,5 г/л получали покрытия темно-серого цвета. В присутствии *n*-ТСА напряжения уменьшались менее значительно. В зависимости от концентрации ННТ напряжения вначале увеличиваются (от 10 до 20 г/л), а затем уменьшаются.

Данные табл. 81 отражают влияние различных добавок в электролиты на напряжения и внешний вид покрытий.

Напряжения в покрытии, полученном из электролита 11 (см. табл. 80), при указанном изменении рН уменьшаются от 0,05 ГПа до 0,02 ГПа. Если рН превышает 3, то легко образуется осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При изменении t_b в пределах 50—70 °С напряжения снижаются с 0,07 до 0,02 ГПа, а при увеличении содержания ионов Fe^{2+} от 35 до 135 г/л — с 0,05 до 0,02 ГПа. При концентрации ионов Fe^{2+} 115 г/л поверхность электроосажденного покрытия чернеет; оптимальная концентрация 95 г/л.

Влияние концентрации NH_4HF_2 на напряжения σ исследовали в пределах 0—20 г/л: без добавления NH_4HF_2 $\sigma = 0,06$ ГПа, при добавлении 2 г/л NH_4HF_2 $\sigma = 0,01$ ГПа, а при 5—15 г/л NH_4HF_2 $\sigma = 0,015$ ГПа. При недостатке NH_4HF_2 легко осаждается $\text{Fe}(\text{OH})_3$; оптимальное содержание NH_4HF_2 10 г/л. При избытке NH_4HF_2 образуются комплексные ионы FeF_6^{3-} по реакции $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$; при этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не осаждается. Напряжения σ в покрытии изучали при концентрации сахараина 0—0,5 г/л. Без добавки сахараина $\sigma \approx 0,17$ ГПа; при введении 0,2 г/л сахараина σ уменьшаются до $\approx 0,02$ ГПа и при дальнейшем увеличении его концентрации σ не изменяются. Оптимальная концентрация сахараина 0,2—0,3 г/л.

В сульфаминовокислых электролитах железнения, насыщенных водородом (табл. 80, электролит 12) [77], исследовано катодное и анодное поведение железа при изменении концентрации соли железа, рН, t_b , i_k . Установлено, что с увеличением концентрации соли железа, рН и t_b катодные поляризационные кривые сдвигаются в область более положительных значений потенциала, анодные — в область более отрицательных значений потенциала.

Некоторые характеристики железных покрытий даны в табл. 82.

Таблица 81

Изменение напряжений и внешнего вида покрытий, полученных из электролита с добавками

Добавка	Концентрация, г/л	$\Delta\sigma$, ГПа	Качество покрытия
Без добавки	—	0,043—0,047	Ровное, без трещин
MnSO_4	0—0,5	—0,060	Ровное
$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$	2—20	0,017	Блестящее
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,25—1,00	≈ 0	Покрытие темнеет, имеет трещины
ZnO		0,1	Гладкое
$\text{Cu}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$		≈ 0	Черное шероховатое
SnCl_2	0,05—0,25	0,06	Светлое
H_2BO_3	4,76—28,55	≤ 0	—
NH_4Cl или FeCl_3	0—15	0,02	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или FeSO_4	0—20	0,008	—
Мочевина	10—40	—0,025	Блестящее
$\text{Na}(\text{NH}_4\text{SO}_3)$	1—5	0,03	—
$\text{NH}_4(\text{NH}_4\text{SO}_3)$	До 5	0	—
$\text{K}(\text{NH}_4\text{SO}_3)$	1—5	0,06	—
CoSO_4	0—20	0,022	—
$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$	0—60 95—35	0,12	—
CdO	0—0,15	0,12	—
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0—0,5	0,033	—

Добавка	Концентрация, г/л	$\Delta\sigma$ *, ГПа	Качество покрытия
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0—0,15	0,027	Черное
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0—1,0	0,027	—
$(\text{NH}_4)\text{BF}_4$	0—0,5	0,021	—
K_3TiF_6	0—0,35	0,020	—
Na_2SiF_6	0—0,25	0,017	—
K_2ZrF_6	0—0,1	0,008	—
K_2BeF_4	0—1,0	0,02	—
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0—1,0	0,025	Гладкое, мелкозернистое
$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	0—0,5	0,038	Блестящее, черное
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0—0,1	0	Шероховатое, черное
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0—10	0,01	Мелкозернистое
Трилон Б	0—1,0	—0,009	Гладкое, черное
NaNO_3	—	0	—
NaH_2PO_2	—	0	—
Na_3PO_4	0—0,5	0,037	—
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	—	<0	—
N_2H_4	—	<0	—
NH_2OH	—	0	—

* $+\Delta\sigma$ и $-\Delta\sigma$ — соответственно увеличение и уменьшение по сравнению с напряжением в покрытиях, полученных из электролита без добавок.

Характеристики железных покрытий [65]

Характеристика	Значения характеристики
HV, ГПа, при i_k , А/дм ² : 5 15	3,60; 2,40; 2,40 4,20; 3,90; 3,20
σ , ГПа	0,1—4,4
$\sigma_{\text{в}}$, ГПа	0,69—1,09
Ra, мкм	1,5—6,0

Примечание. Три значения твердости соответствуют $t_2 = 50; 60$ и 70°C .

Как видно из табл. 82, HV уменьшается с повышением t_2 и увеличивается с возрастанием i_k . Следует отметить немногочисленность данных о физико-механических характеристиках железа, полученного из сульфаминовокислового электролита. Шероховатость поверхности покрытий уменьшается с увеличением i_k .

Структура поперечного среза покрытий при $i_k = 1 \dots 2$ А/дм² слоистая, при $i_k = 5 \dots 15$ А/дм² — столбчатая. В табл. 83 приведены сведения о текстуре и твердости железных покрытий, полученных из электролита, содержащего 1,5 моль/л $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ и 0,25 моль/л H_3BO_3 [65].

Таблица 83

Текстура и твердость железных покрытий

рН		i_k , А/дм ²	Δ , мкм	ВТ, %	Текстура	HV, ГПа
начальное	конечное					
1,45	1,48	3	8	20	[310]	—
1,45	1,49	10	30	68		2,05
1,47	1,51	30	30	81		1,95
1,85	2,09	1	20	54	[211]	—
1,81	1,95	3	30	68	[111] + [211]	4,10
1,85	1,93	5,2	35	81		4,25
1,81	1,85	10	35	86		4,40
1,95	2,40	1	30	61	[211] + [411]	3,10
1,90	2,80	0,5	20	49		2,85

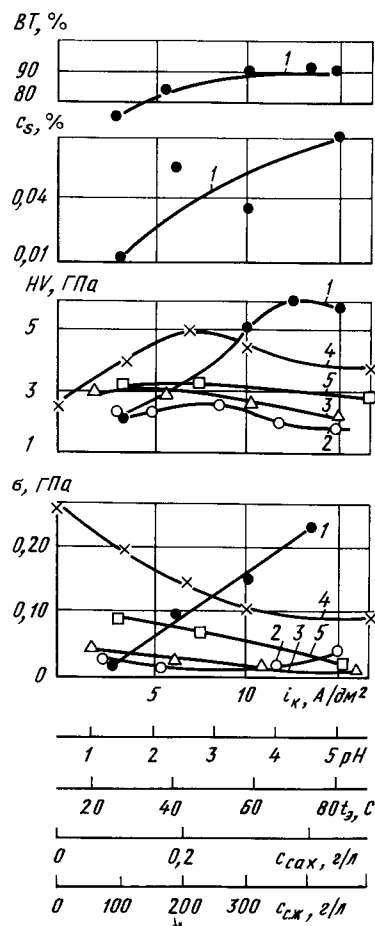


Рис. 64. Зависимость свойств железных покрытий от i_k (кривые 1), pH (кривые 2), t_0 (кривые 3), концентрации сахара $c_{сах}$ (кривые 4) и сульфата железа $c_{с.ж}$ (кривые 5)

При pH = 1,45 выявлены текстура [310] и наиболее низкая твердость. При pH > 1,85 текстура изменяется; при этом твердость увеличивается почти в 2 раза. При pH ≈ 1,95 наблюдается текстура [211] + [411], и твердость уменьшается. При $t_0 = 50 \dots 60^\circ\text{C}$ и $i_k = 1 \dots 30 \text{ А/дм}^2$ получали мелкозернистые осадки, при $i_k = 70 \text{ А/дм}^2$ — крупнозернистые.

Для электроосаждения железа [42, 53] был использован электролит следующего состава (г/л): железо сульфаминовокислое 470 (100—470), кислый фтористый аммоний 10, сахарин 0,2 (0,1—0,5). Параметры режима: pH = 3 (1,2—5,0); $t_0 = 60^\circ\text{C}$ (20—80), $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$ (3—15). В скобках указаны пределы изменений концентрации компонентов и параметров процесса при неизменных остальных параметрах. Перед использованием электролит обрабатывали активированным углем, а затем пропускали ток при ($i = 5 \text{ А/дм}^2$) в течение 2—4 ч. В покрытии железа, полученном из основного состава электролита, возникали напряжения растяжения $\sigma = 0,01 \dots 0,25 \text{ ГПа}$ (рис. 64, кривая 4); при этом $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$. Для уменьшения σ использовали сахарин. На рис. 64 приведены зависимости HV и σ от концентрации сахара. С увеличением концентрации этой добавки σ уменьшаются и при $c_{сах} = 0,2 \text{ г/л}$ принимают постоянное значение ($\approx 0,10 \text{ ГПа}$). В дальнейшем во всех опытах концентрация сахара составляла 0,2 г/л, которой соответствовала максимальная твердость HV ≈ 5 ГПа.

Менее существенно влияет на HV и σ (рис. 64) концентрация $c_{с.ж}$ сульфаминовокислого железа ($i_k = 3 \text{ А/дм}^2$); с увеличением концентрации этой соли σ и HV уменьшаются. Для дальнейших исследований была принята концентрация $c_{с.ж} = 470 \text{ г/л}$, при которой возможны высокие значения i_k . С увеличением pH (кривая 2) HV уменьшается, а σ меняются в пределах 0,02—0,03 ГПа (кривая 2). С повышением t_0 твердость HV и напряжения σ (кривая 3) уменьшаются. Все дальнейшие исследования были проведены при pH = 3 и $t_0 = 60^\circ\text{C}$.

С увеличением i_k от 3 до 15 А/дм² выход по току VT (кривая 1) возрастает от 78 до 95 %, σ — от 0,01 до 0,25 ГПа, HV — от 2,2 до 6 ГПа, содержание серы c_s — от 0,01 до 0,07 %.

Результаты металлографических исследований показали, что при $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$ и $t_0 = 20^\circ\text{C}$ осадки имели мелкокристаллическую структуру, а при $t_0 = 80^\circ\text{C}$ — крупнокристаллическую. Слоисто-столбчатую структуру при $t_0 = 60^\circ\text{C}$ получают при $i_k < 6 \text{ А/дм}^2$, столбчатую крупнокристаллическую при $i_k \approx 10 \dots 16 \text{ А/дм}^2$. Показатель pH влияет на размер зерна, который уменьшается с увеличением pH.

Покрытия железа толщиной $h = 100 \dots 200 \text{ мкм}$ наращивали в электролите следующего состава (г/л): железо сульфаминовокислое 430—450, натрий хлористый 15—20, борная кислота 30, сахарин 1—2, добавка «Прогресс» 0,05—0,1 (мл/л). Осадки хорошего качества получали при $i_k > 5 \text{ А/дм}^2$, pH = 2 ... 3 и $t_0 > 60^\circ\text{C}$. Осадки содержали $\approx 0,2 \%$ серы. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что покрытия были двухфазными, причем содержание γ -фазы значительно больше, чем α -фазы; для $\alpha\text{-Fe}$ $a = 0,2858 \dots 0,2910 \text{ нм}$, для $\gamma\text{-Fe}$ $a = 0,368 \text{ нм}$. Металлографические исследования шлифов поперечного среза показали, что железо имеет слоистую структуру. Свойства железного покрытия: $\rho \approx 0,6 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$; HV = 4 ... 5 ГПа; $\sigma \approx 0,01 \dots 0,02 \text{ ГПа}$.

Распространены хлористые и сульфатные электролиты железнения. Хлористые электролиты содержат 1,25 моль/л FeCl_2 и 0,43 моль/л NaCl; параметры режима: pH < 1,0; $t_0 = 90 \dots 95^\circ\text{C}$; $i_k = 20 \text{ А/дм}^2$. Сульфатные электролиты содержат 4 моль/л FeSO_4 ; параметры режима: pH = 2,5 ... 3,5; $t_0 = 75^\circ\text{C}$; $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$.

Некоторые усредненные свойства железных покрытий указаны в табл. 84.

Механизм электроосаждения металлов группы железа. Катодный процесс. Никель, кобальт и железо близки по электрохимическим свойствам. Катодное осаждение и анодное растворение сопровождаются значительной поляризацией. Скорость катодного осаждения этих металлов лимитирует стадия разряда ионов,

Таблица 84

Свойства железных покрытий

Электролит	HV, ГПа	σ_b , ГПа	δ , %	σ , ГПа	H_0 , кА/м
Хлористый	1,5—5,3	0,45—0,60	4—18	0,1—0,3	1,2—3,2
Сульфатный	1,8—2,3	0,33—0,38	5—7	0,08—0,3	—

а скорость анодного растворения — стадия ионизации атомов [50]. Применимость теории замедленного разряда к процессам катодного осаждения и анодного растворения подтверждена в ряде работ [8, 14, 17, 50]. Существенных отличий в электрохимической кинетике осаждения, например никеля из серноокислых и сульфаминовоокислых электролитов, не отмечено. Это позволяет рассматривать катодный и анодный процессы на примере и серноокислых электролитов. В сульфаминовоокислых и серноокислых электролитах первым процессом, начинающимся с момента включения поляризующего тока, является разряд ионов H^+ , вслед за которым начинается реакция катодного выделения никеля; при этом сольватированный ион никеля теряет ион H^+ , а затем разряжается до металла из частиц $Ni(OH)^+$.

Осаждение никеля, кобальта и железа при относительно высоком перенапряжении [8] обусловлено состоянием ионов никеля в электролите и ингибирующим действием чужеродных частиц, адсорбирующихся на поверхности катода (например, молекул растворителя, кислорода, водорода, гидроокиси). Этим объясняются и значительные отклонения потенциала никелевого, кобальтового и железного электродов от равновесного значения, а также мелкодисперсный характер осадков. При нагревании электролита до температуры 100—200 °C указанные электроды становятся обратимыми, перенапряжение уменьшается, и осадки формируются из крупных кристаллов вследствие прекращения ингибирующей адсорбции.

Потенциалы металлов группы железа в водных растворах собственных солей определяются, по меньшей мере, шестью электродными реакциями: $Me^0 - 2e \rightarrow Me^{2+}$; $Me^{2+} + 2e \rightarrow Me^0$; $0,5H_2 - e \rightarrow H^+$; $H^+ + e \rightarrow 0,5H_2$; $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$; $4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O$.

В связи с этим точное значение равновесного потенциала металлов группы железа очень трудно установить, и точность значений равновесных потенциалов, которые широко используют, весьма относительна. При высоких температурах электролита (25—250 °C), когда плотность тока обмена металла намного превышает плотность тока обмена водорода, определены [8] значения равновесных потенциалов, достаточно близкие к табличным; эти значения потенциала по своей природе соответствуют стационарным.

Выделение металлов группы железа требует высокого потенциала поляризации катода. Это явление объясняют разнообразными причинами [8, 50]: ингибирующим действием выделяющегося совместно с металлом водорода; образованием устойчивой водородной пленки или гидрата на поверхности металла; малой скоростью дегидратации ионов при разряде на катоде; химической поляризацией; адсорбцией чужеродных частиц; сложным механизмом разряда никеля, включающим стадии образования и восстановления на катоде гидрата никеля.

Следует отметить, что при восстановлении железа процесс осложняется побочной реакцией ($Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$), которая уменьшает выход по току и ухудшает качество осадка.

Стандартные электродные потенциалы железа, кобальта и никеля в водной среде при температуре 25 °C составляют соответственно —0,44; —0,277 и —0,250 В. Очевидно, что металлы, более электроположительные, чем основной металл сплава, будут включаться в катодный осадок. При совместном разряде ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в сплав могут входить и металлы, более электроотрицательные, чем основной металл. Так, потенциал никеля при значениях силы тока, применяемых в гальванопластике, значительно сдвинут в отрицательную сторону. Это приводит к тому, что разряд ионов Co^{2+} и Fe^{2+} становится вполне возможным [8]. В работе [50] подробно рассмотрена кинетика включения примесей металлов в сплав.

Многие исследователи отмечают преимущественное выделение на катоде кобальта по сравнению с никелем и железа по сравнению с никелем и кобальтом [14, 17]. Скорость разряда компонентов в этих сплавах отличается от скорости выделения металлов в чистом виде. Для сплавов Ni—Co, Fe—Ni, Co—Fe установлены эффекты депольаризации и сверхполяризации.

Исследования, выявляющие медленную стадию процесса, показали следующее. Стационарный потенциал никелевого электрода мало зависит от концентрации сульфаминовоокислого никеля (50—600 г/л) и колеблется при этом в пределах от +0,050 до —0,070 В. При перемешивании стационарный потенциал, как правило, уменьшается примерно на 0,05 В; это свидетельствует о том, что он зависит от побочного процесса, в большей или меньшей мере определяемого скоростью диффузии. При перемешивании электролита плотность тока увеличивается на 10—20 % в потенциостатических условиях; колебания плотности тока нерегулярны, эти колебания невелики по амплитуде, поэтому можно полагать, что скорость диффузионных процессов превосходит скорость других реакций, определяющих кинетику катодного восстановления. Восстановление никеля происходит одновременно с восстановлением водорода ($\eta \approx 95\%$). На поверхности катода происходит адсорбция анионов сульфаминовой кислоты. Содержание серы в осадках — до 0,008 %.

Кинетика процесса катодного восстановления никеля из сульфаминовоокислого электролита определяется замедленной стадией перехода, осложненной процессами восстановления водорода, диффузией, адсорбцией аниона сульфаминовой кислоты и процессом включения серы.

Влияние температуры электролита t_0 на кинетику восстановления никеля исследовано в интервале 20—60 °C. Установлено, что с повышением температуры процесс восстановления протекает со значительной депольаризацией. При температурах 40—60 °C и относительно высоких i_k депольаризация не наблю-

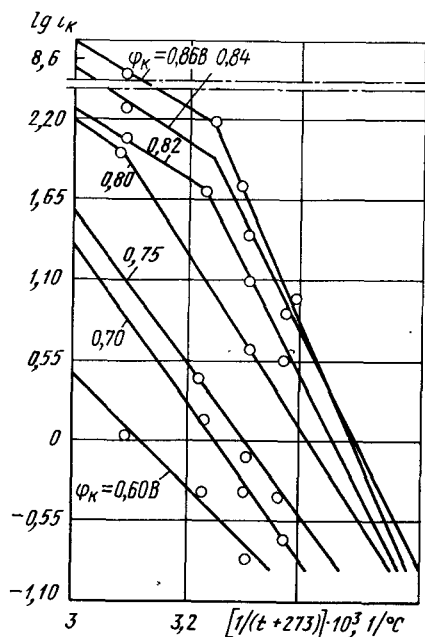


Рис. 65. Зависимость $\lg i_k$ от $1/(t + 273)$ при $t_0 = 20 \dots 60^\circ\text{C}$ и различных значениях Φ_k (i_k — в А/дм^2)

дается; следовательно, при этих температурах протекают одни и те же процессы с одинаковой скоростью. Деполяризация при выделении никеля с повышением t_0 , по-видимому, связана не только с исключением влияния адсорбции чужеродных частиц [8], но и с образованием и включением в осадок элементарной серы.

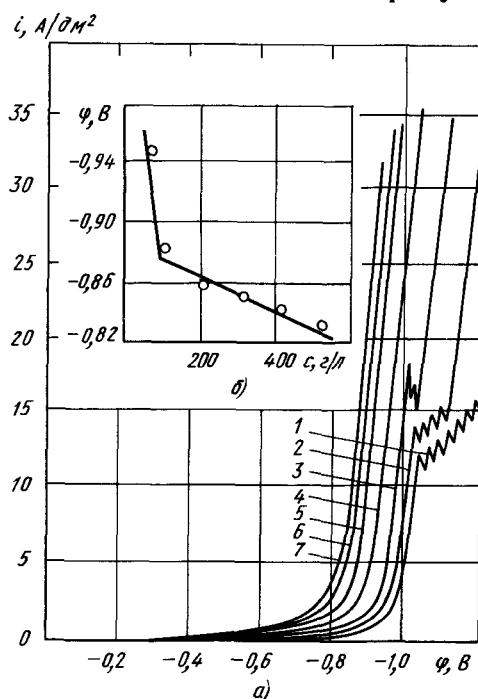
При $t_0 = 20 \dots 40^\circ\text{C}$ энергия активации, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямых (рис. 65), имеет большую величину ($\approx 75,3$ — 134 кДж), чем при $t_0 = 40 \dots 60^\circ\text{C}$ ($\approx 41,8$ — $50,2$ кДж). На кривых, полу-

ченных при $\Phi = -0,8 \dots -0,86$ В, имеется излом. В зависимости от t_0 меняется механизм восстановления ионов никеля. При $t_0 = 20 \dots 40^\circ\text{C}$ на основной процесс накладывается адсорбция ионов сульфаминовой кислоты, а при более высоких t_0 — процесс восстановления серы.

Влияние концентрации сульфаминовокислого никеля (50—600 г/л) на кинетику электрохимического восстановления Ni^{+2} при $t_0 \approx 60^\circ\text{C}$ отражают зависимости на рис. 66. С увеличением концентрации c $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ происходят де-

Рис. 66. Электрохимические характеристики процесса осаждения никеля:

а — поляризационные кривые при различной концентрации c сульфаминовокислого никеля, г/л (1 — $c = 20$; 2 — $c = 100$; 3 — $c = 200$; 4 — $c = 300$; 5 — $c = 400$; 6 — $c = 500$; 7 — $c = 600$); б — зависимость потенциала выделения от концентрации c сульфаминовокислого никеля



поляризация выделения никеля и некоторое увеличение содержания серы (см. табл. 53). Следует отметить, что небольшим концентрациям $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ (50—200 г/л) на кривых соответствуют участки, где плотность тока не зависит от потенциала. Однако при этих потенциалах получают покрытия темного цвета, шероховатые. Исходя из поляризационных данных, электролиты должны содержать не менее 400 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Начиная с концентрации $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 100 г/л (рис. 66, б), потенциал выделения никеля линейно уменьшается. В осадок включается больше серы, и в связи с этим, по-видимому, облегчается процесс разряда ионов никеля и водорода. При более высокой концентрации основной соли электролита процесс энергетически более выгоден.

Полагают [63], что в сульфаминовокислых электролитах никелирования имеются ионы SO_3^{2-} , образующиеся в результате окисления аниона $[\text{HSO}_3^-]$ до азодисульфоната $[\text{SO}_3-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3]^{2-}$ и последующего его гидролиза. При наращении слоев никеля в присутствии ионов SO_3^{2-} происходит включение в осадки серы, которая, как показано выше, влияет на физико-механические, магнитные и электрические свойства сплавов. В присутствии ионов SO_3^{2-} поляризационные кривые сдвигаются в область более положительных значений потенциала (рис. 67), т. е. процесс восстановления никеля протекает с деполяризацией.

В кислых растворах сульфита существуют ионы HSO_3^- и молекулы растворенного газа SO_2 . Анион сернистой кислоты восстанавливается до серы, что приводит к деполяризации при образовании сплава Ni-S по сравнению с образованием чистого никеля.

До элементарной серы, можно полагать, восстанавливается только часть ионов, а остальные — адсорбируются по границам зерен. Об этом можно судить по значениям электросопротивления и состоянию кристаллической решетки. Так, при увеличении i_k (см. рис. 42) количество серы в осадке резко уменьшается, а электросопротивление остается постоянным. При повышении t_0 количество серы в осадке уменьшается, а сопротивление возрастает.

Присутствие ионов SO_3^{2-} в электролите косвенно подтверждают результаты измерений в ОКП и ОАП (околокатодном и околоанодном пространствах) с использованием микросурьмяного электрода в сернокислых и сульфаминовокислых электролитах с одинаковым начальным рН по стеклянному электроду (рис. 68). В сернокислых электролитах микросурьмяный электрод не теряет водородной функции и его показания совпадают с показаниями стеклянного электрода; в сульфаминовокислом электролите показания отличаются на 2—3 единицы рН. Разность между измеренными и реальными значениями рН велика при малых i_k и мала при больших i_k . Поскольку ионы SO_3^{2-} образуются из продуктов окисления на аноде, то изменение рН в ОАП для сульфаминовокислых электролитов значительно отличается от реального.

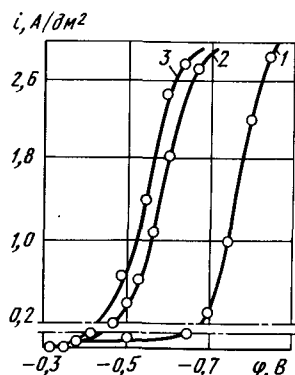


Рис. 67. Поляризационные кривые никеля в сульфаминовом кислом электролите:

1 — чистом; 2, 3 — с добавкой сульфата натрия 1 г/л (кривая 2) и 3 г/л (кривая 3)

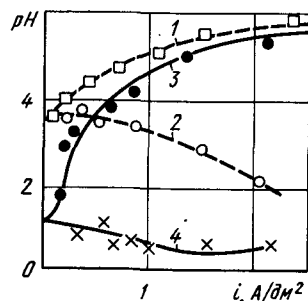


Рис. 68. Зависимость pH от плотности тока в сернокислом (штриховые линии) и сульфаминовом кислом (сплошные линии) электролите:

1, 3 — околокатодное пространство; 2, 4 — околоанодное пространство

Анодный процесс. Анодное растворение никеля, кобальта, железа в зависимости от потенциала состоит из ряда последовательных процессов: активации поверхности; активного растворения; образования пассивных пленок на поверхности никеля; выделения кислорода. Показатели анодного процесса зависят от состава и структуры анодов, состава электролита, параметров режима электролиза (температуры, плотности анодного тока i_a , показателя pH и др.). Важнейшие характеристики анодного процесса — потенциал поляризации анода, выход анодного шлама и его состав, анодный выход по току.

При неправильной эксплуатации никелевых электролитов происходит пассивация никелевых анодов. В частности, если пассивная пленка образована окислами и солями, то механизм анодной пассивации протекает следующим образом. При достаточно высоком потенциале поляризации к активному растворению металла по суммарной реакции $Me \rightarrow Me^{n+} + n_1e$ добавляется реакция пассивации $Me + 0,5n_2H_2O \rightarrow MeO_{0,5n_2} + n_2H^+ + n_2e$, в результате которой образуется хемосорбированное соединение металла с кислородом. Кроме этих двух электрохимических реакций (конкурирующих процессов), следует рассматривать еще чисто химическую реакцию растворения хемосорбированного слоя, особенно растворения, обусловленного анионами, $MeO_{0,5n_2} + n_2A^- + 0,5n_2H_2O \rightarrow MeA_{n_2, адс} + n_2OH^-$, а в кислых электролитах — реакцию растворения, обусловленную действием ионов H^+ : $MeO_{0,5n_2} + n_2H^+ \rightarrow Me^{n+} + 0,5n_2H_2O$.

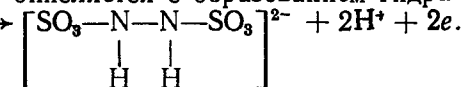
Предлагаемая схема объясняет пассивацию металла (никеля) прямым превращением поверхности металла в соединение (окисел

или соль), обладающее барьерным действием по отношению к процессу активного растворения.

При достаточно положительных потенциалах происходят процессы нарушения пассивности. Механизм растворения никеля в области перепассивации окончательно не изучен. Предполагают, что термодинамически возможны образование растворимых комплексных соединений или питтинг (точечная коррозия) в наиболее слабых (поврежденных) местах пассивирующего слоя. Важную роль при питтинге имеют конкурирующие процессы: адсорбция воды (или некоторых других веществ) и активирующее действие анионов Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} и некоторых других.

Сера, содержащаяся в никелевом аноде, оказывает ускоряющее влияние на процесс растворения пассивной пленки.

Особенности анодного процесса в сульфаминовом кислом электролите связаны с окислением сульфамат-иона. Предполагают [63] следующий порядок реакций, протекающих при окислении сульфамат-иона. Аминогруппа окисляется с образованием гидразиндисульфата:



Гидразиндисульфат (промежуточное соединение) легко окисляется до азодисульфата (АДС): $2NH_2SO_3^- \rightarrow [O_3SN=NSO_3]^{2-} + 4H^+ + 4e$. АДС получен анодным окислением сульфаминовой кислоты в растворе KOH (5 моль/л) при температуре 4 °C с использованием платиновых анодов при $i_a = 2$ А/дм²; продукт был выделен в кристаллическом виде. При более высоком анодном потенциале азот аминогруппы окисляется до элементарного азота: $2NH_2SO_3^- + 2H_2O \rightarrow N_2 \uparrow + 2SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$. На платиновом (инертном) аноде образовавшийся сульфат окисляется в персульфат: $2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e$.

При анодном окислении никелевых сульфаминовом кислых электролитов, содержащих до 30 г/л хлористого никеля, не происходит выделения хлора. Сульфамат-ион в этих условиях окисляется в сульфат-ион с ВТ = 90 ... 100 %, причем на этот процесс мало влияют концентрация хлорида, плотность тока и температура. Следует отметить, что в сернокислых электролитах на инертных анодах выделяется хлор. В сульфаминовом кислых электролитах выделяющийся на аноде хлор окисляет сульфамат-ион в сульфат-ион. Механизм реакции, возможно, включает образование промежуточной хлорсульфоновой кислоты: $2NH_2SO_3H + 3Cl_2 + 2H_2O \rightarrow N_2 \uparrow + 2H_2SO_4 + 6HCl$.

Таким образом, на инертных или запассивированных анодах в сульфаминовом кислом электролите выделяется азот, а не хлор.

В сульфаминовом кислых электролитах никелирования после прохождения количества электричества $Q = 4 ... 17$ А·ч/л сульфит (10—20 мг/л) образуется по реакции гидролиза АДС: $[SO_3-N=N-SO_3]^{2-} + H_2O \rightarrow N_2 \uparrow + HSO_3^- + HSO_4^-$. Для протекания этой реакции особенно благоприятны условия, когда

Таблица 85

Внутренние напряжения и содержание серы в никелевых покрытиях, полученных из сульфаминовокислого электролита при $i_k = 8,1 \text{ А/дм}^2$

Анод	Содержание $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в электролите, г/л	Q, А·ч/л	Содержание серы в покрытии, %	σ , ГПа
Серосодержащий деполяризованный электролитический никель	—	16	0,003	+0,035
	0,8	16	0,003	+0,046
Деполяризованный никель	0,8	12	—	+0,017
	2,4	16	0,006	+0,028
	4,8	16	0,005	+0,045
Катаный и очищенный никель	2,4	16	—	+0,016
	4,8	16	—	+0,033
Литой никель	2,4	16	—	+0,013
	4,8	16	—	+0,015
Платинированный титан	0	4 **	0,026	—0,055

* Положительные — напряжения растяжения, отрицательные — напряжения сжатия.
 ** Электролит без ПАВ.

электролит находится в спокойном состоянии и электролиз не осуществляется.

Полагают, что анион сульфаминовой кислоты окисляется по реакции $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{SO}_3^- + [\text{O}] \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_3\text{O}^+$.

Анодный процесс растворения никеля существенно влияет на работоспособность никелевых электролитов. При длительном использовании плохо растворимых никелевых анодов выявлено следующее: осадки меняют внешний вид от матового до блестящего; напряжения постепенно переходят от растяжения к сжатию; возникает питтинг; искажаются геометрические размеры копии; подкисляется электролит; получаются твердые и хрупкие осадки.

В табл. 85 приведены данные о содержании хлористого никеля в электролите, количестве Q пропущенного через электролит электричества, содержании серы в осадках и возникающих напряжениях при использовании различных анодов [67]. Эксперименты проводили в электролите следующего состава (г/л): никель сульфаминовокислый 25; борная кислота 30; никель хлористый (безводный) 0—4,8; антипиттинговая добавка 0,375. Параметры режима: рН = 3,5 ... 4,4; $t_0 = 55^\circ\text{C}$; $i_k = 2,7; 8,1$ и $16,1 \text{ А/дм}^2$; отношение площадей поверхности анода и катода 2 : 1; анодные мешки из полипропиленовой ткани; перемешивание пропеллерной мешалкой с частотой 3 с^{-1} . Перед опытом электролит подвергали очистке углем.

В осадках, полученных из растворов с серосодержащими анодами, возникают более высокие напряжения; такие осадки содержат намного меньше серы по сравнению с осадками, полученными с деполяризованным анодом (содержащим не серу,

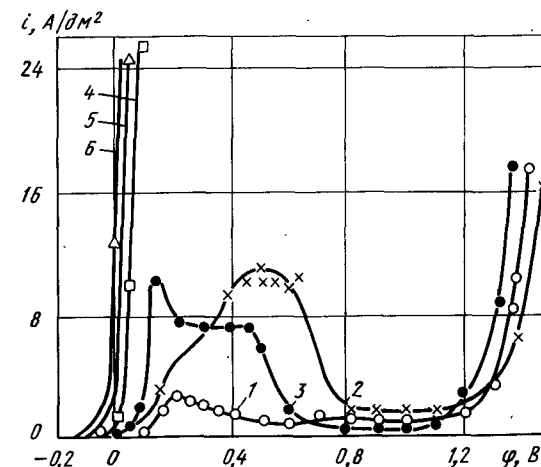


Рис. 69. Квазистационарные поляризационные кривые, полученные при различной концентрации с хлористого никеля (г/л): 1 — без ионов хлора; 2 — $c = 5$; 3 — $c = 10$; 4 — $c = 20$; 5 — $c = 40$; 6 — $c = 60$

а другие элементы), катаными или литыми анодами. Постепенное уменьшение напряжений соответствует деполяризованным, катаным и литым анодам. Крайне высокое содержание серы отмечено при применении инертных анодов из платинированного титана; в осадках возникают напряжения сжатия; осадки имеют блестящую поверхность. Результаты опытов показывают, что источником серы являются ионы сульфаминовой кислоты.

Анодное поведение деполяризованного никеля (никеля не менее 94,4, меди 0,01—0,10 %, кислорода 0,03—0,3 %, серы 0,002—0,01 %) изучали в сульфаминовокислом электролите (см. табл. 50), содержащем 0—60 г/л хлористого никеля при рН = 2,2 ... 5,5 и $t_0 = 40 \dots 60^\circ\text{C}$. При введении в электролит 0—10 г/л хлористого никеля (рис. 69) кривым соответствуют два максимума и область пассивного состояния (значения рассчитаны относительно НВЭ). При концентрации $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20—60 г/л выявлена только область активного растворения, которая смещается в сторону более отрицательных потенциалов (деполяризация) по мере увеличения концентрации до 60 г/л.

Влияние рН на анодное поведение никеля исследовано при концентрации хлористого никеля $\approx 20 \text{ г/л}$. При рН = 2 ... 4 никель подвергается только активному растворению; при рН = 4,5 ... 5,5 на кривых обнаружены два максимума, области пассивации и перепассивации. Перепассивация, по-видимому, связана с окислением анода сульфаминовой кислоты, продукты окисления которой разрушают пассивную пленку на поверхности никеля [40].

Исследования нерастворимых (платиновых) анодов проведены при $t_0 = 20; 40$ и 60°C . Результаты исследований приведены на рис. 70, 71. Состав электролита, г/л: никель сульфаминовокислый 450, никель хлористый 15, борная кислота 30. Параметры

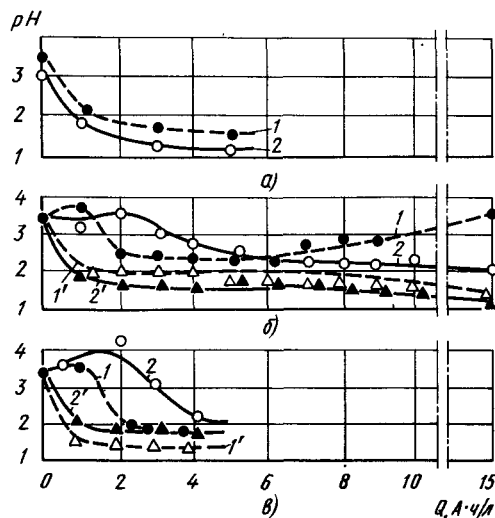


Рис. 70. Зависимость рН электролита с ионами хлора (сплошные линии) и без ионов хлора (штриховые линии) от количества Q прошедшего через электродит электричества:

a — без разделения анодного и катодного пространств при $t_0 = 60^\circ\text{C}$; b и v — с разделением анодного и катодного пространств соответственно при $t_0 = 40^\circ\text{C}$ и $t_0 = 20^\circ\text{C}$; 1, 1' — для анодного пространства; 2, 2' — для катодного пространства

режима: $\text{pH} = 3,5$; $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$. Площадь поверхности катода и анода (платиновая сетка) по $0,5 \text{ дм}^2$; объем анолита и католита — по 1 л.

На рис. 70 приведена зависимость рН католита и анолита от продолжительности работы инертного платинового анода. Без

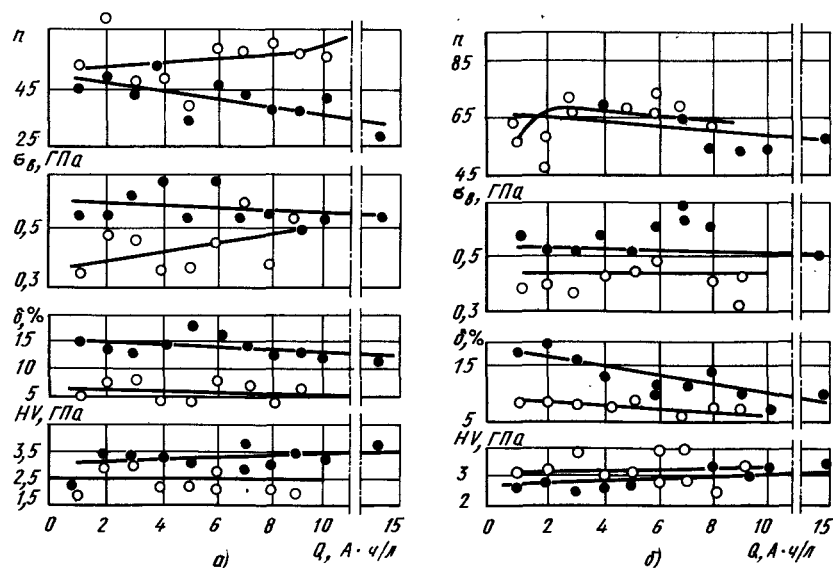


Рис. 71. Зависимость механических свойств никелевых осадков от количества электричества Q (инертные платиновые аноды) при $t_0 = 40^\circ\text{C}$: a — католит; b — анолит; светлые точки — электролит без ионов хлора; темные точки — электролит с ионами хлора

разделения катодного и анодного пространств при количестве электричества $Q = 5 \text{ A·ч/л}$ показатель рН электролита резко уменьшается (с 3,5 до 1,6). При разделении катодного и анодного пространств католит подщелачивается, а затем вновь подкисляется; анолит подкисляется на 1,5—2,0 единицы рН. Следует отметить, что при $Q = 2 \dots 4 \text{ A·ч/л}$ католит также подкисляется, по-видимому, через мембрану из кирзы. С повышением температуры электролита (рис. 71) увеличиваются деформация осадков (число перегибов n), предел прочности σ_b , относительное удлинение δ , твердость HV.

Введение в электролит ионов хлора, как правило, улучшает физико-механические характеристики никелевых осадков. Это происходит благодаря образованию на аноде хлора, взаимодействующего с продуктами окисления сульфаминовой кислоты (например, азодисульфонатом) по реакции $[\text{SO}_3-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HSO}_4 + 2\text{HCl} + \text{N}_2$; поэтому в покрытие включается меньше серы. Возрастают σ_b , δ , σ ; мало изменяются HV и n . Это показывает сравнение свойств осадков, осажженных из католита и анолита в присутствии ионов хлора и без них (рис. 71).

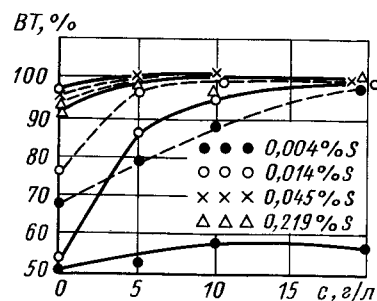
Опыт эксплуатации промышленных установок с сульфатным электролитом показывает, что недостаточное количество ионов хлора в электролите, значительное уменьшение площади анодов в процессе работы или использование труднорастворимых деполяризованных анодов приводят к получению хрупких непластичных осадков, не пригодных для промышленной гальванопластики.

Значительно улучшают анодные характеристики никеля такие примеси, как Fe, C, Si, S. Влияние этих примесей состоит в изменении электронной структуры поверхностных атомов никеля. Примеси должны быть многовалентными, чтобы они могли отдавать или присоединять электрон. Ряд других элементов (Ce, Cr, As, Sb, Sn, P) повышает анодную активность никеля. Одной из наиболее активных добавок является сера [12]. Известна способность серы повышать активность никеля. Никель с серой растворяется при потенциалах, на 0,2—0,4 В более положительных, чем чистый никель. На практике это выражается в том, что низкий потенциал обуславливает более низкое напряжение в ванне и, таким образом, способствует более точному поддержанию необходимой плотности тока и эффективности использования анодного материала; аноды растворяются с выходом по току $\approx 100\%$.

Никелевые аноды (рис. 72) [12] с содержанием серы 0,219 % растворяются с ВТ $\approx 100\%$ независимо от концентрации ионов хлора в электролите при любой плотности тока.

В процессах электрохимического осаждения сплавов электролит следует пополнять катионами металлов двух или большего числа сортов. Для этого либо применяя аноды из сплава металлов, не отличающихся по составу от осаждаемого покрытия, либо используют отдельные аноды, т. е. аноды из отдельных металлов, входящих в состав катодного осадка.

Рис. 72. Зависимость анодного выхода по току никеля, содержащего серу, от концентрации c хлористого никеля при плотности тока $i_a = 15 \text{ А/дм}^2$ (сплошные линии) и $i_a = 2 \text{ А/дм}^2$ (штриховые линии)



Никелевые аноды, растворяющиеся без шламообразования и не требующие применения специальных чехлов, имели следующий состав (%): Si 1—3; С 0,1—0,35; S $\leq 0,015$; Mg $\leq 0,1$; Cu $\leq 0,1$; остальное — никель. Отношение содержания Si : С и Mg : S должно составлять соответственно 3,4—4,0 и 2,5—10. Такие аноды можно использовать в любых электролитах никелирования. При сопоставлении никелевых анодов различных типов на основе результатов металлографических, электрохимических исследований установлено, что добавки некоторых элементов деполяризуют анодный процесс и повышают равномерность растворения металла. В порядке уменьшения деполяризующего действия исследованные аноды располагаются так: Ni—S; Ni—P; Ni—NiO; Ni—CuSi; Ni, полученный прокаткой (99,988 %).

Деполяризованные никелевые аноды, содержащие NiO, которая образует с никелем эвтектику, равномерно расположенную по границам зерен, не подвергаются пассивации при $i_a = 10 \text{ А/дм}^2$ и хорошо работают при высокой плотности тока. Карбонизированные никелевые аноды с примесями С и Si рекомендуют при $i_a \approx 3 \text{ А/дм}^2$ и $\text{pH} \leq 4,5$. Аноды, содержащие серу в форме сульфида никеля Ni_3S_2 по границам зерен, используют при $i_a \approx 50 \text{ А/дм}^2$ при интенсивной циркуляции и фильтрации электролита и выходе по току ВТ $\approx 100 \%$.

4.3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ

Электролиты для осаждения меди делятся на две основные группы — кислые и щелочные. К первой группе относятся сернокислые, борфтористоводородные, йодные, йодидные, хлоридные, бромидные, алкил- и арилсульфоновые, перхлоратные, оксалатные, цитратные, тартратные, формиатные и некоторые другие электролиты.

В промышленной гальванопластике распространены сернокислые электролиты благодаря их простому составу, стабильности, возможности применения относительно высоких плотностей тока и простоте корректирования. Такими же положительными качествами, как выявлено в последнее время, обладают

фтороборатные электролиты, которые могут работать при более высоких плотностях тока, чем сернокислые.

Группа щелочных электролитов немногочисленна: цианистые, пирофосфатные, тиосульфатные, роданистые и некоторые другие. Преимущественно используют цианистые электролиты благодаря их высокой рассеивающей способности и хорошему качеству получаемых покрытий; недостаток — высокая токсичность. Применяют пиросульфатные электролиты, по рассеивающей способности близкие к цианистым, для получения мелкокристаллических осадков. При осаждении меди из пирофосфатных электролитов на цинковые сплавы и сталь необходимо наносить подслои из цианистого электролита меднения или резко увеличивать силу тока в начале электролиза.

Сернокислый электролит обычно содержит 150—300 г/л сернокислой меди и 40—110 г/л серной кислоты. Электролиты с высокой концентрацией меди применяют при $i_k > 10 \dots 30 \text{ А/дм}^2$; t_k изменяют в пределах 20—50 °С. Анодный и катодный выход по току близок к 100 %. В зависимости от состава рассеивающая способность сернокислого электролита меднения составляет 5—19 %.

Использование в составе сернокислого электролита блескообразующих добавок (КПИ-К2, ЛТИ, Б-7211, ТВН-1 и ТВН-2) повышает равномерность осаждения и позволяет в 2—5 раз увеличить рабочую плотность тока. Добавки типа ТВН используют для осаждения твердой меди ($HV = 1,8 \dots 2,0 \text{ ГПа}$).

Составы фтороборатных электролитов приведены в табл. 86. При температуре 30—40 °С плотность тока 32—43 А/дм². Ванны оборудуют воздушным перемешиванием и пресс-фильтрами. Анодный и катодный выход по току $\approx 100 \%$. По рассеивающей способности фтороборатные электролиты идентичны сернокислым.

Составы цианистых электролитов меднения и параметры режима осаждения указаны в табл. 87, 88.

Рассеивающая способность цианистых электролитов $\approx 20—40 \%$.

В гальванопластике используют пирофосфатные электролиты (табл. 89, 90) с блескообразователями.

Таблица 86

Состав фтороборатных электролитов меднения

Компонент	Содержание компонента, г/л, в электролите	
	1	2
Меди фтороборат	220	440
Кислота борфтористоводородная	15	30
Кислота борная	15	30

Примечание. Для состава 1 $\text{pH} = 1,2 \dots 1,7$ для состава 2 $\text{pH} = 0,2 \dots 0,6$.

Таблица 87

Состав цианистых электролитов меднения

Компонент	Содержание компонента, г/л, в электролите		
	1	2	3
Медь цианистая	19	30	75
Натрий цианистый (общий)	25	35	—
Натрий цианистый (свободный)	6	5	—
Калий цианистый (общий)	—	—	94
Калий цианистый (свободный)	—	—	8
Натрия карбонат	16	35	—
Калия карбонат	—	—	15
Калий, натрий винноокислый	—	50	—
Калия гидроокись	—	—	45

Таблица 88

Параметры режима осаждения в цианистых электролитах меднения

Параметр	Значение параметра для электролита		
	1	2	3
t_0 , °C	20—40	50—70	80
i_n , А/дм ²	0,5—1,6	2,0—6,3	3,0—11
ВТ _н , %	30—50	50—60	—

Примечание. Для электролита 3 применяют перемешивание сжатым воздухом или механическое.

Таблица 89

Состав пирофосфатных электролитов меднения

Компонент	Содержание компонента, г/л, в электролите			
	1	2	3	4
Медь пирофосфат (тригидрат)	57—105	85—105	61,5	—
Медь сернистая	—	—	—	86,5
Калия пирофосфат	150—250	300—375	263	320,4
Калия двойной пирофосфат	—	—	10	10
Аммония гидроокись	0,9—3	0,9—2	5	5
Калия оксалат	15—28	—	—	—
Калия нитрат	8—16	—	5	5

Примечания: 1. По рассеивающей способности пирофосфатные электролиты близки к цианистым.
2. Составы электролитов 3 и 4 рекомендованы Г. С. Валюнене, Х. А. Гришквичене [12].

Таблица 90

Параметры режима осаждения в пирофосфатных электролитах меднения

Параметр	Значения параметра для электролита			
	1	2	3	4
pH	8,2—8,8	8,6—8,9	8,3	8,3
t_0 , °C	50—60	50	55	55
i_n , А/дм ²	1—5	До 6,5	1—4	1—4

Примечание. Для электролитов 2—4 применяют перемешивание сжатым воздухом.

Для осаждения меди предложены сульфаминовокислые электролиты следующего состава (г/л): I — сульфамат меди 256, сульфаминовая кислота 48,5, катионный краситель 0,13 или сульфенол 0,056; параметры режима — $i_n = 2 \dots 10$ А/дм²; $t_0 = 20$ °C (данные Р. Г. Пранцулите, Ю. А. Янушевичене); II — сульфамат меди 240—260, пирофосфат калия или натрия 2,5—5,0; параметры режима — pH = 0,3 ... 0,8, $i_n = 10 \dots 12$ А/дм²; $t_0 = 25 \dots 30$ °C (данные О. М. Кочуриной, С. В. Петряева); III — сульфамат меди 70—100, сульфаминовая кислота 40; параметры режима — $i_n = 1 \dots 5$ А/дм²; $t_0 \approx 20$ °C (данные Г. А. Садакова, Э. Х. Бурьиной).

Опыт использования сульфаминовокислых электролитов показал, что при концентрации сульфамата меди более 100 г/л на анодах образуется белый слой неорганического полимера, который мешает эксплуатации электролита.

Высокие скорости образования слоев меди достигаются в нитратном электролите меднения (А. М. Молчадский), содержащем 4 моль/л нитрата меди, 0,002 моль/л хлорида меди (I) и 0,3—0,6 г/л хинона.

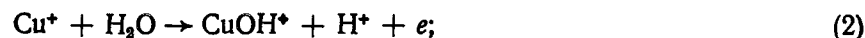
Поскольку сернистый электролит меднения, как отмечено, чаще используют в гальванопластике, то на примере именно этого электролита будут рассмотрены катодные и анодные процессы, описаны структура и свойства медных осадков, полученных из сернистого электролита.

Катодное осаждение меди осуществляется через стадию образования Cu^+ .

Важный этап при восстановлении меди — поверхностная диффузия ад-атомов, установленная методом импедансных измерений (К. М. Горбунова, З. А. Ткачик). При малом перенапряжении образуется «слоистый» осадок, что связано с процессом поверхностной диффузии; при высоком перенапряжении происходит рост «пирамид», при котором, как полагают исследователи, замедляется разряд ионов. Полагают, что рост «пирамид» происходит при усиливающейся активности дислокаций и вытеснении ад-атомами посторонних молекул, вызывающих пассивирование дислокаций.

В сернокислых электролитах меднения из-за неудовлетворительной работы анодов из чистой меди значительно изменяется концентрация компонентов; аноды из меди, содержащей фосфор (до 0,1 %), в тех же условиях растворяются равномерно и с большей скоростью [12, 40].

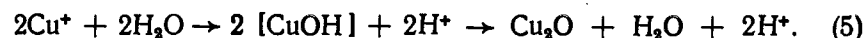
На основании данных кинетических исследований показано, что растворение меди в активной области идет по двум различным механизмам. Одному механизму соответствуют реакции



Сложив (1), (2) и (3), получим



Одновременно с растворением анода образуется закись меди по реакции



Другой механизм включает реакцию



и реакцию (3), сложение которых приводит к реакции (4).

Медленными являются реакции (2) и (6).

В области полирования процесс осложняется образованием солевой пленки сульфата меди и окислов (закиси и окиси меди)

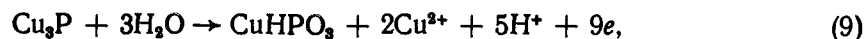


При попадании шлама в электролит окись меди растворяется быстро, а закись меди — медленно:



Образующаяся при этом металлическая медь накапливается на дне ванны.

Повышенная скорость растворения фосфорсодержащих медных анодов (по сравнению с чистой медью), по-видимому, обусловлена реакцией



приводящей к дополнительному подкислению прианодного слоя и ускорению растворения окислов меди непосредственно на поверхности анода.

Химическим анализом в анодной пленке черного цвета обнаружен фосфид меди нестехиометрического состава. Химическая формула Cu_3P использована для облегчения написания уравнения.

О протекании реакций (9) свидетельствует то, что после длительной работы ванны меднения (2—3 мес) с анодами, содержащими фосфор, в электролите обнаруживаются ионы фосфорных кислот концентрацией 0,03 г/л. Косвенным подтверждением протекания реакций (9) является наличие фосфора (до 0,001 %) в катодном отложении меди.

При увеличении концентрации сульфата меди и серной кислоты в электролите меднения скорость растворения медных анодов уменьшается.

Свойства медных покрытий и их структура зависят от условий осаждения. По физическим свойствам электролитическая медь отличается от меди, находящейся в равновесном состоянии. Медь, полученная электроосаждением, имеет повышенные твердость, электросопротивление и внутренние напряжения. Это связано со строением кристаллической решетки осадков меди, содержащей повышенное число дефектов примесей.

В табл. 91—94 приведены некоторые свойства электроосажденной меди, полученной из сернокислых, цианистых, пирофосфатных и фтороборатных электролитов в присутствии добавок и без них. В зависимости от состава, типа электролита и структуры осадков меди ее физико-механические свойства могут изменяться в широких пределах [74].

Осадки меди характеризуются текстурой (С. М. Кочергин), направление которой зависит от природы и состава электролита, условий осаждения: сернокислый [011], сернокислый с тиомочевой [100], фтороборатный [011], пирофосфатный [111], цианистый (осаждение при высокой температуре) [200], [111], [011].

Плотность тока существенно влияет на свойства медных осадков. В табл. 94 приведены напряжения в медных покрытиях, полученных из различных электролитов при изменении t_a и i_k в широких пределах.

С увеличением плотности тока предел прочности возрастает, а относительное удлинение уменьшается (рис. 73) [37].

Электронно-микроскопическим методом исследована структура тонких слоев осадков меди (электролит: 1,5 моль/л сернокислой меди и 0,11 моль/л серной кислоты) [36]. Осаждение выполнено при температуре 21 °С и $i_k = 1,1; 2,7; 5,4 \text{ А/дм}^2$. Структура осадков меди, полученных при $i_k = 1,1 \text{ А/дм}^2$, характеризовалась присутствием большого числа дефектов упаковки двойникового типа; толщина двойников колебалась от 10 до 100 нм; число дефектов деформационного типа и дислокаций было незначительным. Осадки, полученные при $i_k = 5,4 \text{ А/дм}^2$, содержали

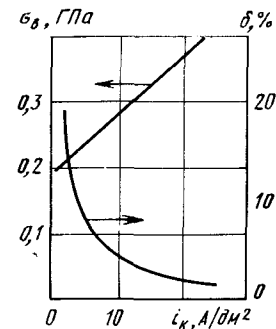


Рис. 73. Зависимость предела прочности и относительного удлинения осадков меди, полученных из сернокислого электролита, от плотности тока

Свойства электроосажденной меди

Электролит	$\sigma_{\text{в}}, \text{ ГПа}$	$\delta, \%$	$\sigma^*, \text{ ГПа}$	HV, ГПа	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	Характерная особенность
Сернокислый (толщина 0,3—0,4 мм) и цианистый (толщина 0,04—0,05 мм)	0,45—0,63	4—18	—0,042 или 0,036—0,055	1,31—1,59	0,0175—0,0202	Высокая прочность
Сернокислый и цианистый с органическими и неорганическими добавками	0,35—0,55	0—10	—0,042 или 0,035	1,93—3,50	0,0196—0,060	Высокая твердость
Сернокислый и фтороборатный без добавок	0,18—0,27	15—41	От —0,005 до +0,16	0,48—0,64	0,0170—0,0173	Низкое электроосаждение
Сернокислый при низких i_k	0,14—0,23	8—24	От —0,008 до +0,0006	0,56—0,57	0,0171—0,0172	Низкие напряжения в покрытиях
Сернокислый и цианистый с блескообразователями	0,36	14—19	0,020	1,28—1,37	0,0182	Блеск
Сернокислый фтороборатный, пирофосфатный, цианистый с добавками и без них	0,225—0,300	26—39	От —0,005 до +0,029	0,55—1,06	0,0173—0,0176	Высокая термостойкость

* Положительные — напряжения растяжения, отрицательные — напряжения сжатия.

Таблица 92

Структура и свойства осадков меди

Структура	$\sigma_{\text{в}}, \text{ ГПа}$	$\delta, \%$	HV, ГПа	$d, \text{ г/см}^3$	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	Электролит
Столбчатая	0,18—0,24	15—35	0,60—0,75	8,92—8,93	0,0171—0,0175	Сернокислый без добавок
Волокнистая	0,20—0,27	15—32	0,60—0,75	8,925	0,0173—0,0175	Фтороборатный и сернокислый с добавками
Мелкозернистая	0,28—0,56	25—40	0,80—1,50	8,91—8,925	0,0175—0,020	Цианистый при $t_0 = 80^\circ\text{C}$, пирофосфатный и сернокислый с добавками типа триизопропаноламина
Слоистая	0,42—0,49	До 45	>1,80	—	>0,02	Цианистый с блескообразователями (при наложении переменного тока); сернокислый с тиомочевинной

большое число дефектов упаковки деформационного типа, дислокации. Число дефектов упаковки и дислокаций в осадках меди, полученных при $i_k = 2,7 \text{ А/дм}^2$, было средним по сравнению со значениями, полученными при $i_k = 1,1$ и $5,4 \text{ А/дм}^2$. С увеличением скорости процесса выделения меди возрастает вероятность искажения кристалла меди, поэтому при высоких i_k двойниковые дефекты превращались в дефекты деформационного типа.

Увеличение концентрации серной кислоты и повышение температуры электролита приводит к некоторому уменьшению напряжений в осадках меди.

Концентрация компонентов влияет на $\sigma_{\text{в}}$, δ , ρ и пористость (табл. 95). В частности, в присутствии препарата ОС-20 можно получать осадки без пор ([11], Е. А. Ярова и др.).

Таблица 93

Свойства осадков меди, полученных из различных электролитов

Электролит	$\sigma_{\text{в}}, \text{ ГПа}$	$\sigma_{\text{в}}/\sigma_{\text{в}}$	E, ГПа		$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	$\alpha \cdot 10^4, \text{ 1/}^\circ\text{C}$, при температуре 20—400 $^\circ\text{C}$
			до отжига	после отжига при 500 $^\circ\text{C}$ (15 мин)		
Сернокислый	0,09—0,10	0,5	0,11	0,085	0,0173	17,8
Фтороборатный	0,11	0,5	0,085	0,04	0,0173	17,6
Пирофосфатный	0,155	0,4	0,12	0,10	0,0175	17,5
Цианистый	0,20	0,35	0,11—0,12	0,105	0,0179	16,9

* База испытаний 10^6 циклов.

Таблица 94

Напряжения в медных покрытиях

Электролит	$t_0, ^\circ\text{C}$	$i_k, \text{А/дм}^2$	$\sigma, \text{ГПа}$
Сернокислый без добавки	20	2—4	0,01—0,03
	30	2—4	<0,006
	30	8	0,030
	30	2	0,037
	30	2	0,030
с β -нафтохинолином (0,1 г/л) с желатином (0,1 г/л)	30	2	0,037
	30	2	0,030
	30	2	0,030
Фтороборатный	30—60	2—8	0—0,006
	50	20	0,011
	60	4	—0,013
Пирофосфатный	50	2	—0,011
	50	4	0,012
Цианистый	40	1	0,10
	40—60	1—4	0,049—0,066
	80	1—4	0,042—0,047
	80	4—8	0,027—0,032
	80	6	0,032
Цианистый при наложении переменного тока	80	6	0,032

В качестве ПАВ в медные электролиты добавляют тиомочевину и ее производные, карбоновые и жирные кислоты, *п*-нитроанилин, натриевую соль 2,6—2,7-дисульфонафталиновой кислоты, сульфированные фенолы, нафталин [36].

Данные табл. 94 отражают зависимость σ от природы ПАВ.

Напряжения в электролитических осадках меди определяются присутствием дефектов упаковки и искажениями кристаллической решетки [12, 36].

Данные табл. 96 отражают влияние различных добавок в электролиты на некоторые свойства электроосажденной меди. В присутствии добавок плотность осадков уменьшается, электросопротивление и твердость увеличиваются.

Дефекты кристаллической решетки в осадках меди, полученных из электролита с 0,5 моль/л сернокислой меди и 0,5 моль/л серной кислоты, изучали с добавками желатина, α -нафтохинолина, тиомочевины, пиридина при $i_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$ и $t_0 = 20^\circ\text{C}$ [36]. Некоторые результаты приведены в табл. 97.

В меди, осажденной из сернокислых электролитов с содержанием желатина 5 г/л, 0,3—0,5 % дефектов упаковки деформационного типа; в меди, полученной из сернокислых электролитов без добавок, незначительное число дефектов упаковки кристаллической решетки.

Известно, что дефекты можно полностью удалить только при температуре около 400°C . Однако этот метод может привести

к искажению гальванопластических форм. Для сохранения размеров формы и увеличения ее электрической проводимости (что важно, например, для волноводов) предложено использовать эффект повышения поверхностной подвижности атомов металлов под влиянием заряда двойного электрического слоя в растворе, содержащем 0,5 моль/л Na_2SO_4 (Ю. М. Полукаров). Таким способом удаляют дефекты упаковки и искажения кристаллической решетки в тонких слоях меди.

Медные слои, осажденные из сульфатного электролита (1 моль/л CuSO_4 и 0,5 моль/л H_2SO_4), содержат значительное количество водорода (табл. 98 [12], Ю. М. Полукаров).

В решетке водород находится в виде фазы внедрения и начинает выделяться при температуре 20°C ; этому процессу соответствует пик десорбции при $100—140^\circ\text{C}$. Водород, адсорбированный на дислокациях, вакансиях, границах зерен и находящийся в микропустотах, начинает удаляться при температуре 300°C ; наибольшее количество выделившегося водорода соответствует температуре начала рекристаллизации меди ($450—600^\circ\text{C}$). Именно с этим связано ухудшение прочностных свойств меди при указан-

Таблица 95

Свойства медной фольги (толщина 20—30 мкм) при различных концентрациях компонентов и условиях осаждения

Компонент и параметры режима осаждения	Концентрация компонента, г/л	$\sigma_B, \text{ГПа}$	$\delta, \%$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	Пористость или число пор
Медь сернокислая при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$	60	0,29	8	0,026	Сплошная
	100	0,25	9	0,024	
	140	0,22	13	0,020	
	170	0,19	11	0,019	
	220	0,11	1	0,019	
Кислота серная: при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$	50	0,22	13	0,020	
	100	0,26	6	0,020	
	120	0,29	5	0,021	
	150	0,35	4	0,021	
	при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$	20	0,39	6	0,020
		30	0,24	11	0,021
		40	0,23	7	0,023
Препарат ОС-20 при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2, t_0 = 20^\circ\text{C}$	0,1	0,23	3	0,023	2—3
	0,2	0,18	2	0,022	1—2
	0,5	0,26	3	0,024	Нет пор
	1,0	0,25	2	0,024	
	2,0	0,26	2	0,026	

Добавка	Содержание добавки, %	d , г/см ³	ρ , мкОм·м	HV, ГПа
—	—	8,923	0,017	0,50—1,0
Гликокол	0,01	—	0,017	—
	0,06	—	—	0,63—0,70
	0,19	—	0,018	—
Кислота метафосфорная	0,2	8,74	0,017	—
	0,68		—	—
	2,3		0,135	—
Кислота лимонная или ее соль	0,67	8,161	0,0955	2,49
	2,34		—	2,75—2,99
	2,6		0,290	—
Кислота винная или ее соль	0,48	—	—	2,32
	0,49	—	—	2,19
	0,87	—	—	2,20
	0,97	—	—	2,49
	1,24	—	—	1,95—2,78
Соль натриевая дисульфонафталиновой кислоты	—	—	—	1,60
Тиомоченина	0,015	—	—	2,48

ных температурах. Кроме того, водород влияет на пластичность, внутреннее трение и предел выносливости.

С увеличением толщины осадков меди, полученных из сернокислых электролитов, шероховатость увеличивается. Шероховатость поверхности медной копии со стороны формы (осаждение

Таблица 97

Характеристики структурных медных покрытий¹, полученных из электролитов с ПАВ

ПАВ	Средний размер зерна, мкм	Плотность дислокаций на 1 см ⁻²	Интенсивность образования двойников	HV, ГПа
—	1,2	$5 \cdot 10^9$	Значительная	1,42
Желатин (40 мг/л)	1,0	$1 \cdot 10^{11}$		1,80—2,05
Желатин (200 мг/л)	0,2	$2 \cdot 10^{11}$		2,00—2,60
Тиомочевина (20 мг/л)	0,2	$3 \cdot 10^{10}$	Малая	2,85

¹ Осаждение на полированную медь.

Содержание водорода в меди

i_k , А/дм ²	h , мкм	Частота вращения мешалки, с ⁻¹	Объем выделившегося водорода, см ³ , на 100 г осадка	
			непосредственно после получения	через 24 ч
1	15	0	6,4	5,9
	45	0	12,5	12,0
50	52	16,7	9,5	8,9
		16,7	8,3	7,9

в сернокислом электролите) находилась в тех же пределах, что и для формы, на которой измерения проводили до наращивания. В частности, параметр шероховатости $Ra = 0,05 \dots 0,10$ мкм [11].

Потери массы (мг за 17 ч) медных осадков, полученных из различных электролитов меднения, указаны ниже:

Электролит	
Сульфатный	196
с блескообразователями	199
с наложением переменного тока	201
Фтороборатный	207
Цианистый	215
с блескообразователями	208
с наложением переменного тока	203

Эти данные представляют интерес при сопоставлении их с износостойкостью никеля и хрома (опыты с этими осадками были выполнены на той же установке). Так, потери массы никелевых покрытий при испытаниях на изнашивание составляют 20—67 мг, а хромовых — 1,5—7,0 мг за такое же время. Износостойкость медных осадков меньше износостойкости никелевых и хромовых; природа электролитов и органических добавок существенно не влияет на это свойство.

Прочность сцепления электроосажденных слоев металла с поверхностью форм из стали 40Х13 зависит от природы электролита и составляет [20] (МПа): 48,8 для пирофосфатного электролита меднения; 42,8 для аммиачного электролита меднения и 47,2 для цианистого электролита серебрения.

Некоторые свойства медных слоев, полученных из сульфаминнокислых электролитов, указаны в табл. 99.

4.4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

В табл. 100, 101 приведены составы электролитов, используемых для осаждения толстых слоев золота [13] толщиной ≈ 25 мкм.

Таблица 99

Свойства медных слоев, полученных из сульфамниновокислых электролитов

Добавка	HV, ГПа	σ , ГПа
—	0,50	0,02
Катонный краситель (0,13 г/л)	1,10	0,04
Сульфаниол (0,056 г/л)	0,60	0,015

Таблица 100

Состав электролитов для осаждения золота

Компонент	Содержание компонента, г/л, в электролите				
	1	2	3	4	5
KAu(CN)_2	15	15	15	15—25	—
$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40	—	—	—	—
$\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120	—	—	—	—
KCN	—	30	—	8—10	—
K_2CO_3	—	30	—	100	—
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	30	60	—	—
KH_2PO_4	—	—	60	—	—
KOH	—	4,6	—	1	—
AuCl	—	—	—	—	25—40
NaCl	—	—	—	—	10—30
H_2SO_4	—	—	—	—	10—20
HCl	—	—	—	—	25—50

Примечание. Электролит 5 используют для рафинирования золота и наращивания толстых слоев.

Таблица 101

Параметры режима осаждения

Параметр	Значение параметра для электролита				
	1	2	3	4	5
i_k , А/дм ²	0,3	0,3	0,3	2—4	10
t_a , °C	65	65	65	55—60	70
pH	4,8	11,5	7,0	—	—

Таблица 102

Свойства золотых покрытий

Электролит	d , г/см ³	ρ , мкОм·м	λ , Вт/(м·°C)	$\alpha \cdot 10^4$, 1/°C	σ_B , ГПа	σ_T , ГПа	δ , %	HV, ГПа	σ , ГПа
Кислый	19,1—19,27	0,022—0,035	—	—	0,155—0,217	0,096—0,13	6,9—8,3	0,43—1,0	0—0,011
Щелочной	18,9—19,22	0,022—0,0749	296,0	14,18—14,60	0,11—0,18	0,083—0,124	3,7—4,1	0,47—0,10	+0,07—+0,014
Нейтральный	19,1	0,023—0,0238	—	—	0,16—0,21	0,09—0,13	3,0—6,3	0,30—1,0	0

Таблица 103

Свойства осадков серебра

Электролит	d , г/см ³	ρ , мкОм·м	σ_B , ГПа	δ , %	HV, ГПа	σ , ГПа
Цианстый	9,2—10,5	0,016—0,019	0,24—0,34	12—19	0,40—1,85	0,015—0,025
Пирофосфатный	—	0,017	—	—	1,00	—

Свойства золотых покрытий даны в табл. 102 [13, 74]. Переходное сопротивление Au в атмосфере концентрированного сероводорода 5 мкОм.

Золотые слои, полученные из цианистых кислых, щелочных и нейтральных электролитов, имеют столбчатую структуру. Размер зерна 0,02—0,10 мкм характерен для осадков из кислых электролитов, 1,5—3,0 мкм — для осадков из щелочных электролитов. Золото, осажденное в кислой среде, абсорбирует небольшое количество водорода. Золото, полученное электроосаждением, имеет кубическую гранцентрированную (КГЦ) решетку; для осадков из цианистых электролитов определена текстура [111], [110].

Для электроосаждения серебра предложено много электролитов, в том числе с добавками. Состав некоторых электролитов (г/л): цианистого — 30—65 AgNO₃, 40—85 KCN, 70—120 KNO₃, 20—80 K₂CO₃ ($t_b = 20 \dots 25^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; ВТ_к = 80 ... 100 %); синеродистороданистого — 25—30 металлического Ag (в виде AgNO₃), 120—150 KCNS, 25—30 Na₂CO₃, 50—80 K₄Fe(CN)₆ ($t_b = 18 \dots 30^\circ\text{C}$; $i_k = 1 \dots 1,5 \text{ А/дм}^2$); пирофосфатного — 6—7 Ag, 100 K₄P₂O₇ ($t_b = 20^\circ\text{C}$; $i_k = 0,6 \text{ А/дм}^2$).

Некоторые свойства осадков серебра приведены в табл. 103. Переходное сопротивление чистого электроосажденного серебра 5,59 мкОм, покрытий из электролитов с добавками серы, селена, сурьмы — соответственно 5,59; 6,01; 6,86 мкОм.

Серебро имеет КГЦ решетку; для покрытий характерна текстура: из нитратных электролитов в направлениях [111] или [001]; из цианистых — в направлениях [100], [110] или [111] [13]. При низких i_k осаждаются мелкокристаллические покрытия. Структура поперечного среза осадков — столбчатая.

ГЛАВА 5

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

Электроосаждение сплавов на основе металлов группы железа Ni—Co, Ni—Fe, Co—Fe и Ni—Mn из сульфаминовокислых электролитов — перспективное направление современной прикладной электрохимии. Интерес к сульфаминовокислым электролитам, позволяющим осаждать сплавы, вызван их использованием в современной технологии, главным образом в гальванопластике. Однако не все перечисленные сплавы применяют в промышленности. Электролиты других типов, редко используемые для получения указанных сплавов в гальванопластике, рассматривать не будем. Электроосаждение двойных сплавов группы железа рассмотрено в работах [5, 6].

5.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ—КОБАЛЬТ

Впервые сплавы Ni—Co получены из сульфаминовокислых электролитов Р. Пионтелли. В табл. 104 приведены составы электролитов, параметры режима осаждения, некоторые данные по свойствам электролитов и внешнему виду покрытий.

В работе [71] рассмотрено влияние различных условий на состав сплавов Ni—Co. С повышением t_b , увеличением рН, концентрации соли кобальта в электролите и частоты вращения мешалки содержание кобальта в осаждаемом сплаве возрастает. С увеличением i_k в интервале 0—5 А/дм² содержание Co в сплаве возрастает, в интервале 5—7,5 А/дм² — уменьшается. Изменение содержания в электролите борной кислоты не влияет на состав сплава.

На рис. 74 приведена зависимость содержания кобальта в сплаве от отношения R концентрации солей в электролите [1, 55,

61, 77]. При $R = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}] + [\text{Ni}^{2+}]} \approx 0,5$ (см. табл. 104,

электролиты № 1, 3, 6) покрытия в основном содержат кобальт. Содержание кобальта в покрытии не пропорционально его содержанию в электролите. Эта закономерность отмечена почти во всех рассматриваемых работах. С увеличением концентрации соли кобальта в электролите с 0,25 до 1,75 г/л при $i_k = 4,3 \text{ А/дм}^2$

Состав электролитов, параметры осаждения сплавов

Номер элек- тролита	Компонент	Концентрация компонента, г/л	Параметры электроосаждения	Вид покрытия, выход по току
1	$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 NaCl $R = \frac{(\text{Ni}^{2+})}{(\text{Co}^{2+}) + (\text{Ni}^{2+})}$	3,0 * 30 15 0—1 **	$\text{pH} = 4,3 \dots 5,3$; $t_0 = 35 \dots 80^\circ\text{C}$; $i_k = 0,5 \dots 1,5 \text{ A/дм}^2$; перемешивание (15 c^{-1})	Матовое
2	Ni (металл) Co (металл) H_3BO_3 NaF	20—120 5—45 30 4	$\text{pH} = 5,2$; $t_0 = 25 \dots 60^\circ\text{C}$; $i_k = 20 \text{ A/дм}^2$	Серое, блестящее; $\text{BT}_k = 25 \dots 99\%$; $\text{BT}_a = 80 \dots 90\%$; анод — сплав Ni—Co (32% Ni)
3	$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 MgCl_2 Добавка антипигментирующая	225 225 30 15 375 ***	$\text{pH} = 2 \dots 4$; $t_0 = 25^\circ\text{C}$; $i_k = 1,6 \dots 3,2 \text{ A/дм}^2$; перемешивание механическое	$\text{BT}_k = 98 \dots 99\%$; $\text{BT}_a = 100\%$; анод — сплав Ni—Co (80% Co)
4	Co^{3+} (хлорид) Ni^{2+} (карбонат) NH_4SO_3 (кислота)	4,96—24,8 14,85 59,4	$\text{pH} = 1,5 \dots 7,0$; $t_0 = 20^\circ\text{C}$; $i_k = 0,48 \dots 0,54 \text{ A/дм}^2$	—
5	$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ Сумма солей никеля и кобальта NaF H_3BO_3	85—510 21—170 81—521 4 30	$\text{pH} = 5,3$; $t_0 = 25 \dots 60^\circ\text{C}$; $i_k = 1 \dots 20 \text{ A/дм}^2$; $t_a = 0,05 \dots 9 \text{ A/дм}^2$; перемешивание ($3,3 \dots 20 \text{ c}^{-1}$)	Матовое; $\text{BT}_k = 50 \dots 96\%$; $\text{BT}_a = 61 \dots 76\%$; $\text{PC} = 9\%$

6	$\text{Ni} + \text{Co}$ (металл) Ni/Co H_3BO_3 NiBr_2 CoBr_2 Натрия лаурилсульфат ($\gamma = 26,4 \dots 31,1 \text{ мН/м}$)	78—94 0,11—1,0 30—45 12,4—15,2 13,6—14,2	$\text{pH} = 8 \dots 4,2$; $t_0 = 38 \dots 60^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \dots 5 \text{ A/дм}^2$	$\text{BT}_k = 97 \dots 100\%$ (для сплава 30—75% Ni)
7	$[\text{Ni}^{2+}]$ $[\text{Co}^{2+}]$ $[\text{NH}_4\text{SO}_3]$ $[\text{Cl}^-]$ H_3BO_3	0,9 * 0,1 * 1,8 * 0,2 * 30	$\text{pH} = 4,5$; $t_0 = 60$; 70 ; 80°C	$\text{BT}_k = 100\%$
8	$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_3BO_3	600 0,25—1,75 10 40	$\text{pH} = 4,0$; $t_0 = 60^\circ\text{C}$; $i_k = 1,0 \dots 21,5 \text{ A/дм}^2$; перемешивание сжатым воздухом	—
9	$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ H_3BO_3	73,5 8 3,7 30	$t_0 = 49^\circ\text{C}$; $i_k = 2,68 \text{ A/дм}^2$	—
10	$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ H_3BO_3 NiCl_2	195—440 25—195,5 35—40 2—4	$\text{pH} = 3,5$; $t_0 = 40 \dots 60^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \dots 5 \text{ A/дм}^2$	—

* моль/л.
** Безразмерная величина.
*** мг/л.

напряжения σ в покрытии увеличиваются от 0,055 ГПа (сжатие) до 0,022 ГПа (растяжение); HV возрастает примерно в 1,5 раза [11].

Исследовали влияние соотношения концентрации солей никеля и кобальта в электролите (рис. 75) на содержание кобальта c_{Co} и серы c_S в сплаве, выход по току ВТ, напряжения в покрытии σ , твердость HV, деформацию (число перегибов n), относительное удлинение δ , предел прочности σ_b и удельное сопротивление ρ . Суммарное содержание солей никеля и кобальта во всех опытах было постоянным (450 г/л). Для исследований применен электролит следующего состава (г/л): никель сульфаминовокислый 0—450, кобальт сульфаминовокислый 0—450, борная кислота 30, натрий хлористый 15. Параметры режима: $pH = 3,5$; $t_0 = 60^\circ C$; $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$.

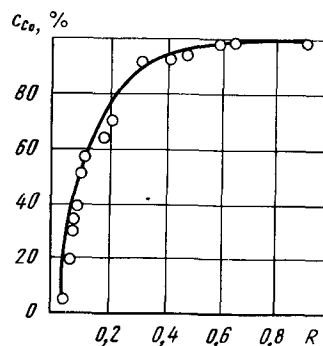
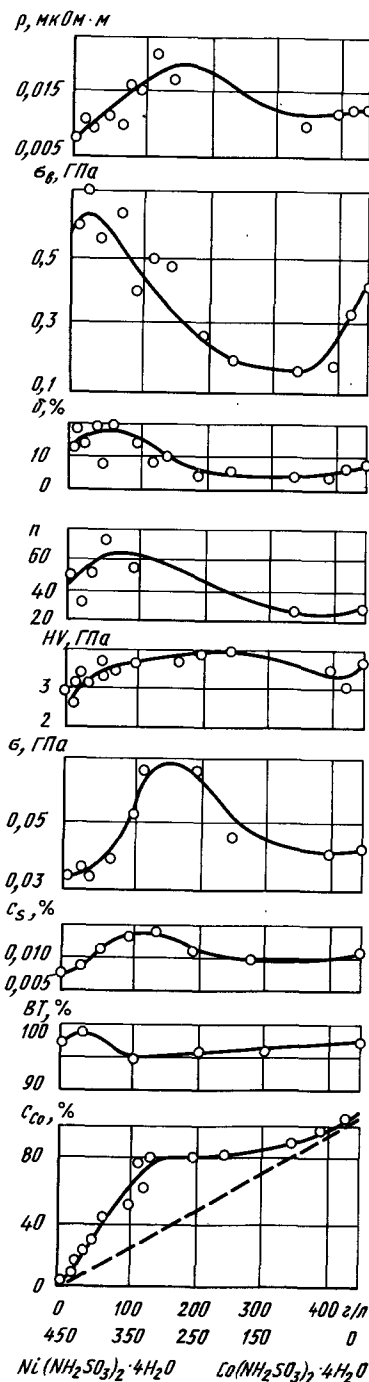


Рис. 74. Зависимость концентрации кобальта в осадке Ni—Co от отношения R концентраций солей никеля и кобальта в электролите

Рис. 75. Зависимость химических, физико-механических и электрических свойств покрытия от соотношения концентраций сульфаминовокислых солей никеля и кобальта



Толщина покрытия больше 100 мкм. В гальванопластике на начальных этапах наращивания толстых слоев металла принято применять небольшую плотность тока ($i_k < 2 \text{ А/дм}^2$). Зависимость концентрации кобальта c_{Co} в покрытии от содержания его соли в электролите сначала линейная, затем содержание кобальта в сплаве достигает постоянного значения (при соотношении солей никеля и кобальта в электролите от 3,5 : 1 до 1 : 3,5); далее снова отмечена линейная зависимость.

Осаждение кобальта протекает легче, чем осаждение никеля; при содержании соли кобальта в электролите $\approx 50 \text{ г/л}$ ($\approx 11\%$) в сплаве содержится $\approx 30\%$ Co.

С ростом содержания ионов кобальта в электролите и соответствующим уменьшением концентрации никеля следовало бы ожидать пропорционального увеличения содержания кобальта в осадке (штриховая линия); однако отмечается преимущественное включение кобальта. Эта закономерность, по-видимому, объясняется большим концентрационным градиентом ионов кобальта у поверхности электрода, по сравнению с градиентом ионов никеля, или особенностями строения сольватированного иона кобальта.

Осадки с содержанием кобальта до 77 % имели серебристый цвет, легко отделялись от основы; при содержании кобальта более 77 % осадки становились серыми.

Процесс электроосаждения сплава Ni—Co характеризуется выходом по току ВТ = 94 ... 98 %. При увеличении концентрации соли кобальта ВТ несколько уменьшается.

Содержание серы в осадке увеличивается до максимального значения при концентрации соли кобальта в электролите 125 г/л, затем уменьшается и далее сохраняется постоянным независимо от увеличения содержания сульфаминовокислого кобальта. Увеличение содержания серы прекращается при начале формирования сплавов на основе кобальта.

Изменение напряжений σ в покрытии соответствует изменению содержания кобальта в сплаве. Повышенные значения σ соответствуют переходу процесса формирования от твердых растворов на основе никеля к твердым растворам на основе кобальта.

В соответствии с увеличением содержания кобальта в электролите возрастает твердость сплава. Особенно значительный рост HV отмечен при небольших концентрациях кобальта.

Механические характеристики и электрическое сопротивление ρ более всего зависят от концентрации серы. Зависимости на рис. 75 позволяют выбрать соотношение концентраций солей никеля и кобальта в электролите для получения сплавов с заданными характеристиками.

Плотность тока неоднозначно влияет на содержание кобальта в сплаве. Так [77], с увеличением i_k от 0,5 до 3,0 А/дм² (при $R = 0,1$; $n = 15 \text{ с}^{-1}$; $pH = 4,3, 4,8, 5,3$; $t_0 = 40 \dots 45^\circ C$) содержание кобальта в сплаве уменьшается на 10 %, но при $t_0 =$

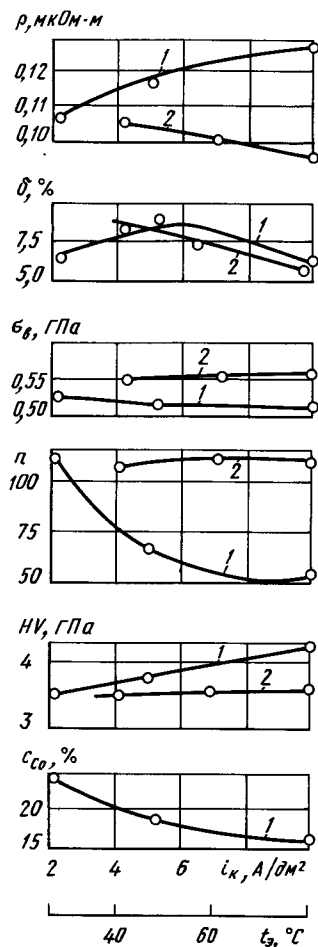


Рис. 76. Зависимость свойств покрытия сплавом Ni—Co от плотности тока (кривые 1) и температуры электролита t_0 (кривые 2)

$= 80^\circ\text{C}$ содержание Co увеличивается на 10—20 % с увеличением i_k от 0,5 до 2,5 А/дм².

В электролитах с различным отношением концентрации Ni к концентрации Co (от 0,11 до 33,1) с увеличением i_k содержание никеля в сплаве возрастает (кобальта — уменьшается) [61]. Подобная зависимость отмечена в работе [77]: при увеличении i_k от 0,5 до 3,0 А/дм² возрастает содержание кобальта в покрытии от 27 до 37 % (при $t_0 = 80^\circ\text{C}$).

При росте i_k от 7,5 до 32,5 А/дм² твердость уменьшается от 3,55 до 1,45 ГПа; при этом σ изменяются от 0,06 ГПа (сжатие) до 0,04 ГПа (растяжение).

Влияние i_k исследовано (данные автора) в пределах 2—10 А/дм² при $t_0 = 60^\circ\text{C}$ и $pH \approx 3,5$ (рис. 76). С увеличением i_k содержание кобальта c_{Co} в сплаве уменьшается от 25 до 15 %; по-видимому, ухудшаются условия для включения кобальта из-за подщелачивания прикатодного слоя и изменения в связи с этим строения сольватированных ионов. С увеличением i_k изменяется и дислокационная структура сплава. Значения HV , σ и δ имеют

тенденцию к увеличению; почти в 2 раза уменьшается деформация при изгибе (число перегибов n). Об изменении структуры свидетельствует и увеличение ρ .

С увеличением pH содержание кобальта в сплаве уменьшается. Изменение pH от 3,5 до 6,5 ($t_0 = 40^\circ\text{C}$; $R = 0,1$; $i_k = 1,5$ А/дм²) приводит к уменьшению содержания кобальта от 57 до 48 %. С ростом pH от 1,5 до 7,0 коэрцитивная сила H_c увеличивается от 4 до 64 кА/м. При этом содержание никеля в покрытии возрастает от 18 до 33,5 %; резкое изменение H_c и содержания никеля в сплаве соответствует увеличению pH от 3 (19 % Ni) до 4 (33 % Ni).

Температура электролита существенно влияет на состав сплава Ni—Co [77]. Так, с ростом t_0 от 25 до 80°C содержание кобальта увеличивается от 30 до 37 %. Выявлено, что с повы-

шением t_0 можно осаждать сплавы Ni—Co с $\sigma \approx 0$ при больших i_k .

Исследовано влияние температуры электролита на физико-механические свойства осадков Ni—Co (см. рис. 76). При $t_0 = 20^\circ\text{C}$ осадки были хрупкими, отслаивались от основы. Рост t_0 мало изменяет дислокационную структуру сплава. Об этом свидетельствуют незначительные изменения HV , σ , δ , n и ρ . Уменьшение ρ свидетельствует об уменьшении числа включений по границам зерен.

При постоянном соотношении концентрации никеля и кобальта и различных суммарных концентрациях солей никеля и кобальта (причем электролит содержал 10 % соли кобальта) минимальное содержание никеля в покрытии отмечено при суммарной концентрации $c_{Ni+Co} = 2 \dots 3$ моль/л [61]:

c_{Ni+Co} , моль/л	1	2	3	4
c_{Ni} , %	63	50	47	55

Сведения о влиянии борной кислоты на состав сплава противоречивы; по одним данным [61] при ее введении в электролит содержание Ni в сплаве увеличивается, по другим [71] — борная кислота не влияет на состав сплава.

При осаждении сплавов Ni—Co вводят органические добавки, содержащие функциональную группу C-S: тиоцианаты, тиомочевину, тиацетамид, тиосемикарбозид, 2-тиобарбитуровую кислоту, дисульфид углерода, а также кофеин, декстрин, кадмия сульфат, натрия β -нафталинсульфонат, натрия лаурилсульфонат, натрия додецилсульфат.

Кинетические закономерности, полученные при исследовании электроосаждения сплавов Ni—Co, по-видимому, могут быть характерны и для других систем (Ni—Fe и Co—Fe). При рассмотрении кинетики будем пользоваться понятием плотности тока i_0 при стационарном потенциале, которая отражает непрерывный обмен носителями зарядов (ионами или электронами) и которой соответствуют некоторые значения плотности анодного и катодного тока.

Изучение кинетики процесса катодного восстановления сплава Ni—Co из сульфаминовокислого электролита основано на представлении о замедленной стадии перехода, осложненной адсорбцией аниона $[NH_2SO_3^-]$ и диффузией.

На кинетику электроосаждения металлов существенно влияет t_0 .

Исследования проводили при $t_0 = 20; 40; 60$ и 80°C . По мере повышения t_0 осаждение сплавов и их анодное растворение происходит с уменьшением поляризации. Так, при $t_0 = 20^\circ\text{C}$ потенциал сплава Ni—Co (80 % Co) $\phi \approx -1,08$ В, а при $t_0 = 80^\circ\text{C}$ $\phi \approx -0,78$ В. При указанных значениях t_0 плотность тока i_0 для сплавов больше, чем для никеля, и меньше, чем для кобальта. Полагают [8], что при низких t_0 поверхность металла

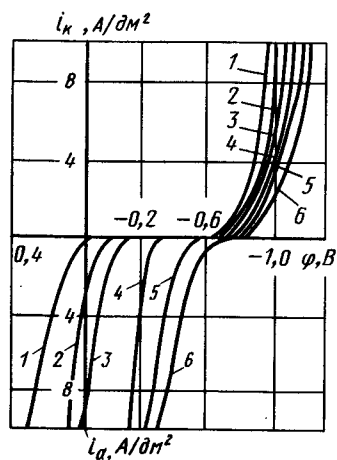


Рис. 77. Поляризационные кривые, полученные в электролитах с различной концентрацией основных солей никеля и кобальта:

1 — 450 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 2 — 440 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ + 10 г/л $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 3 — 430 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ + 20 г/л $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 4 — 350 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ + 100 г/л $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 5 — 250 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ + 200 г/л $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 6 — 450 г/л $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$.

пассивна, поэтому i_c мала; при повышении t_0 происходит активация поверхности, и i_c возрастает.

Сульфаминовокислые электролиты применяют для наращивания толстых слоев металла (в гальванопластике) при $t_0 = 60^\circ\text{C}$, поэтому все дальнейшие исследования проводили при указанной температуре.

Поляризационные кривые восстановления и окисления сплавов Ni—Co располагаются между соответствующими кривыми, характеризующими катодный и анодный процессы для никеля и кобальта (рис. 77). Из сульфаминовокислых электролитов никель осаждается при меньшей, а анодно растворяется при большей поляризации, чем кобальт.

Показатель b_a (тангенс наклона анодной прямой $\lg i - \varphi$) при переходе от никеля к сплаву Ni—Co уменьшается до постоянной величины и затем, при переходе сплава к кобальту, вновь уменьшается. Полученная зависимость указывает на ускорение анодного процесса, уменьшение поляризации электрода при переходе от никеля к сплаву Ni—Co и кобальту (рис. 78).

Коэффициент b_k (тангенс наклона катодной прямой $\lg i - \varphi$) при переходе от никеля к сплаву Ni—Co увеличивается до постоянной величины и вновь возрастает при переходе от сплава к кобальту. Полученные данные указывают на торможение катодного процесса и возрастание поляризации в соответствии с рядом: Ni, сплав Ni—Co, Co.

Разряд ионов Ni^{2+} и Co^{2+} при образовании сплава и его ионизация при равновесном потенциале в сульфаминовокислом электролите (см. кривую i_c) протекают быстрее, чем для никелевого электрода, и медленнее, чем для кобальтового. Характер этой зависимости соответствует изменению химического состава сплавов (см. рис. 75), т. е. преобладание в сплаве кобальта увеличивает i_c .

С увеличением pH от 1 до 4 происходит линейное возрастание $\lg i_c$ как для металлов, так и для сплавов, причем прямые для сплавов размещаются между прямыми для металлов.

Разложением поляризационной кривой определены доли плотности тока, затрачиваемой на реакции выделения кобальта, никеля и водорода (рис. 79). Количество никеля и кобальта в сплаве

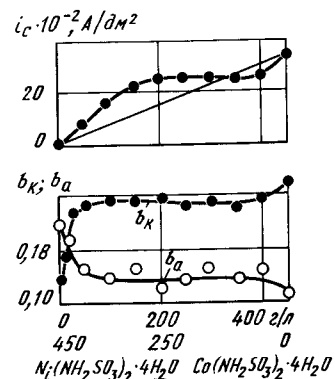


Рис. 78. Зависимость коэффициентов b_a и b_k и плотности тока при стационарном потенциале от соотношения концентраций в электролите сульфаминовокислых солей никеля и кобальта

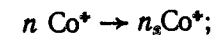
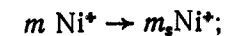
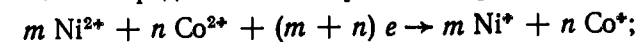
Рис. 79. Поляризационные кривые восстановления ионов Ni^{2+} и Co^{2+} :

1 — 450 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 2 — 450 г/л $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 3 — 400 г/л $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$ + 50 г/л $\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$; 4 и 5 — кривые восстановления ионов соответственно Co^{3+} и H^+ , полученные разложением кривой 2; 6, 7 и 8 — кривые восстановления ионов соответственно Co^{2+} , Ni^{2+} и H^+ , полученные разложением кривой 3.

определяли химическим анализом, количество водорода рассчитывали по ВТ. Сравнение скорости выделения кобальта без никеля (кривая 4) со скоростью выделения кобальта совместно с никелем (кривая 6) при $\varphi = -1,05$ В показывает, что значение последней в 2 раза меньше. Скорость совместного восстановления ионов никеля и кобальта при $\varphi = -1,0$ В в 3 раза меньше, чем при раздельном выделении. Следовательно, при совместном осаждении никеля и кобальта уменьшаются скорости восстановления ионов никеля и никеля, и кобальта, причем скорость разряда ионов никеля (кривая 7) уменьшается значительно, чем скорость разряда ионов кобальта (кривая 6).

С увеличением частоты вращения мешалки от 0 до $26,7 \text{ с}^{-1}$ содержание кобальта в сплаве увеличивается от 28 до 58 % [77]. При увеличении скорости потока от 0 до 15 л/мин содержание кобальта в сплаве растет от 28 до 60 %. Это свидетельствует о влиянии диффузии на скорость включения кобальта в сплав.

При образовании сплавов весьма трудно установить элементарные акты. Схематически механизм восстановления сплава можно представить следующим образом:



где $m + n = 1$; $m_s + n_s = 1$; $0 \leq m (m_s) \leq 1$; $0 \leq n (n_s) \leq 1$; m и n — доля ионов соответственно Ni и Co в растворе ($m = 0$ — при восстановлении Co из электролита кобальтирования, $n = 0$ — при восстановлении Ni из электролита никелирования); m_s и n_s — доля ионов соответственно Ni и Co на поверхности.

Первая реакция предполагает уменьшение заряда ионов Ni^{2+} и Co^{2+} на единицу; вторая и третья реакции описывают диффузию. Подвод ионов Ni^{+} и Co^{+} к поверхности происходит благодаря диффузии аквакомплексов или комплексов этих металлов с анионом сульфаминовой кислоты, которые имеют различную подвижность. Концентрация ионов, оказавшихся на поверхности, не пропорциональна содержанию соответствующих металлов в сплаве.

Приведенная схема позволяет объяснить непропорциональность содержания металлов в сплаве их концентрациям в электролите. В результате указанных реакций образуется сплав, по электрохимическим характеристикам расположенный между чистыми металлами. Медленной стадией процесса восстановления сплава Ni—Co может быть диффузия ионов к поверхности.

На рис. 80 приведены анодные поляризационные кривые, полученные на чистых Ni, Co и на сплавах Ni—Co при различной концентрации хлористого натрия в электролите. Анодный материал для исследования получали в соответствующих электролитах, а затем в этих же электролитах изучали анодный процесс.

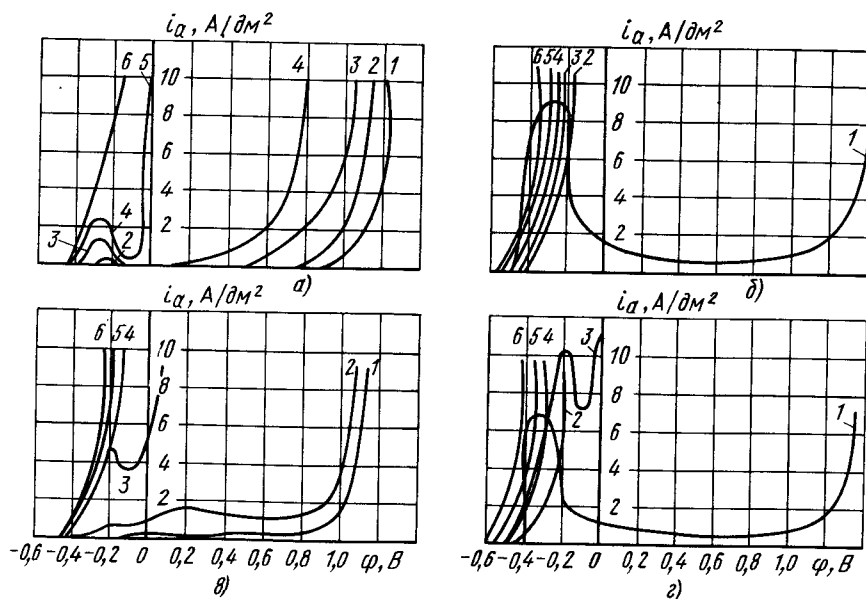


Рис. 80. Зависимость плотности анодного тока при растворении никеля (а), сплава Ni—Co, содержащего 10 % Co (б) и около 80 % Co (в), (кобальта г) от потенциала ϕ при различной концентрации c хлористого натрия:

1 — $c = 0$; 2 — $c = 2$ г/л; 3 — $c = 5$ г/л; 4 — $c = 10$ г/л; 5 — $c = 15$ г/л; 6 — $c = 30$ г/л

Аноды из никеля при отсутствии в электролите ионов хлора находились в пассивном состоянии (рис. 80, а). Введение до 15 г/л NaCl нарушало это состояние, приводило к активному растворению, максимальная плотность тока которого зависела от концентрации NaCl. При содержании NaCl более 15 г/л наблюдали только активное растворение.

Сплавы Ni—Co с 10 % Co характеризовались активным растворением при содержании NaCl более 10 г/л; при меньших концентрациях NaCl выявлены участки активного растворения и пассивации (рис. 80, б). Для сплава Ni—Co, содержащего около 80 % Co, пассивное состояние отмечено только в электролите без ионов хлора (рис. 80, в). Кобальт пассивируется в электролите при введении не более 5 г/л NaCl (рис. 80, г).

Следует отметить, что максимальная плотность тока при активном растворении зависит от содержания деполяризатора, а потенциал растворения при переходе от никеля к сплаву и затем к кобальту при постоянном содержании ионов хлора сдвигается в сторону отрицательных значений. Эта закономерность отмечена и при увеличении содержания ионов хлора.

Для надежной работы анодов (их растворения) электролит должен содержать 5—15 г/л хлористого натрия.

В табл. 105 приведена качественная характеристика *структуры сплавов* Ni—Co, полученная на основе изучения морфологии поверхности осадков и шлифов поперечного среза до и после термообработки [61].

Из табл. 105 видно, что сплавы, обогащенные никелем и кобальтом, имеют средние и большие зерна и столбчатую структуру; сплавы, содержащие 50—70 % Ni, характеризуются слоистой структурой и имеют мелкое зерно. После термообработки при температуре 621 °C сплавы, богатые кобальтом, сохраняют структуру, сходную со структурой сплава в исходном состоянии, и не подвергаются рекристаллизации. Рекристаллизация при этой температуре термообработки полностью завершается в сплавах, богатых никелем. Результаты работы [80] подтверждают рассмотренные данные: рекристаллизация никеля происходит после 4 ч отжига при температуре 370 °C, сплава Ni—Co (55 % Co) — после 4 ч отжига при 650 °C или 1 ч отжига при 980 °C.

Для сплавов, содержащих 17,3—24,8 % Co, отмечена слоистая структура [71]. Другими исследователями [70] для сплавов с содержанием кобальта 7,5; 20,8 и 37 % отмечена столбчатая структура со слабо выраженной слоистостью. Методом электронной микроскопии показано, что размер зерна в сплаве (46—77 % Co) составляет 0,07—0,10 мкм [80].

В свежих покрытиях Ni—Co размеры пор 2—7 нм (установлено по микрошлифам). Плотность микропор определяется содержанием кобальта (табл. 106).

Авторы работы [80] полагают, что плотность изменяется из-за выделения водорода, адсорбированного в процессе электролиза,

Таблица 105
Характеристика структуры сплава Ni—Co до и после термообработки

Содержание Ni в сплаве, %	Характеристика структуры при температуре, °C	
	20	621
17—22	Среднее зерно; столбчатость	Среднее зерно; столбчатость, неперекристаллизованная структура
53	Ярко выраженная слоистость Мелкое зерно; слабо выраженная слоистость	Мелкое зерно; рекристаллизованная структура
70		
73	Мелкое зерно; слоистость; очень хорошо выраженная столбчатость	Мелкое и среднее зерно; рекристаллизованная структура
80	Среднее зерно; столбчатость со слабо выраженной слоистостью	
95	Среднее и большое зерно; столбчатость	Среднее зерно; рекристаллизованная структура

Таблица 106
Плотность сплавов Ni—Co (отжиг в течение 90 мин при температуре 980 °C в атмосфере аргона)

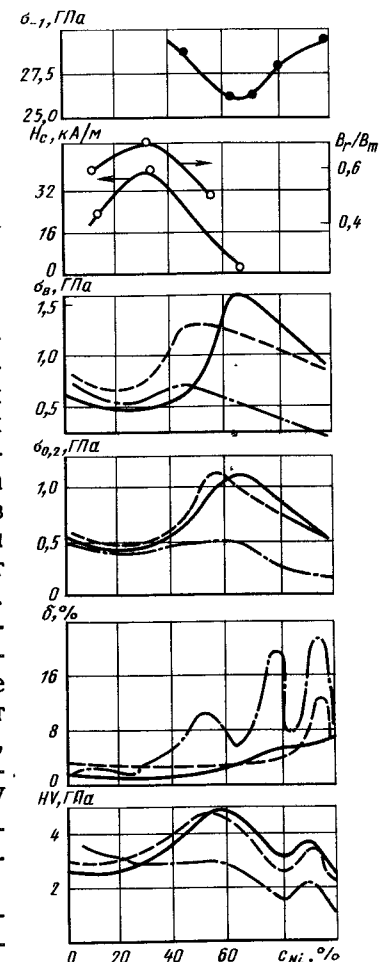
Содержание Co, %	Содержание H ₂ , %	Плотность, г/см ³ , сплава		Уменьшение плотности после отжига, %
		в исходном состоянии	после отжига	
46	0,0013	8,86	8,83	0,34
56	0,0005	8,88	8,80	0,90
58	0,0015	8,89	8,74	1,69
77	0,0063	8,83	8,32	5,72

Таблица 107
Структурные параметры сплавов Ni—Co

Содержание Ni, %	Тип решетки	Параметры решетки, им, по данным			
		экспериментальным		литературным	
		a	c	a	c
100	ГЦК	0,3522	0,5775	0,3517	—
65		0,3532	0,5792	—	—
50		0,3556	0,5830	—	—
35		0,3517	0,5751	—	—
25	ГПУ	0,2467	0,3996	0,2489	0,4036
10		0,2505	0,4058	0,2493	0,4046
0		0,2505	0,4058	0,2501	0,4062

Примечание. ГЦК — гранецентрированная кубическая, ГПУ — гексагональная плотно упакованная.

Рис. 81. Зависимость физико-механических и магнитных свойств сплавов Ni—Co от концентрации никеля при температуре 21 °C (сплошные линии), 343 °C (штриховые линии) и 621 °C (штрихпунктирные линии)



или диссоциации гидратированных частиц с образованием водорода или кислорода. Кроме того, в осадках имеются примеси H₂, O₂ и C. Окислы и карбиды выявлены по дифракционным картинам.

Структура системы Ni—Co, полученной электрохимическим методом, исследована Л. Р. Биселли (табл. 107). Переход от твердых растворов на основе никеля к твердым растворам на основе кобальта происходит при содержании Ni в сплаве 25 %. Параметры решетки для сплавов существенно отличаются от их значений для чистых металлов.

Физико-механические и магнитные свойства сплавов Ni—Co приведены на рис. 81. Резкое изменение σ_v , $\sigma_{0.2}$, σ_{-1} , δ и HV происходит при концентрации никеля 40—60 %, а также 5—20 % [61]. При термообработке уменьшаются σ_v , $\sigma_{0.2}$, HV и увеличивается δ . Магнитные характеристики максимальны при содержании Ni в сплаве 30 %.

С увеличением содержания кобальта (табл. 108) HV сплава увеличивается, и одновременно возрастают напряжения.

По данным В. Б. Стефенсона отмечен резкий скачок HRC (с 0,20 до 0,45 ГПа) при концентрации кобальта в сплаве 20—45 %. В работе [56] приведены результаты измерений HV при комнатной температуре и после отжига в течение 1 и 17 ч при температуре от 100 до 600 °C для сплавов с содержанием кобальта 0; 20; 27 и 33,5 %. Различия в твердости осадков после отжига в течение 1 и 17 ч во всем интервале температур было небольшим. Существенно изменялась HV для исследованных сплавов после отжига при температуре 300—450 °C. Так, для сплава с содержанием кобальта 20 % твердость при этих температурах отжига уменьшалась от 3,7 до 1,7 ГПа. Если твердость измеряли при температуре отжига, то на кривой HV — t наблюдали слабые изломы, например, для никеля и сплава с 17 % Co при темпе-

Таблица 108

Напряжение σ и твердость HV сплавов Ni—Co

Содержание кобальта		σ , ГПа	HV, ГПа
в электролите, г/л	в сплаве, %		
0	0	0,003	2,20
1,05	7,0	0,03	4,14
3,25	20,5	0,09	4,42
4,85	31,5	0,11	4,65
9,70	50,5	0,14	4,36

Таблица 109

Твердость сплавов с различным содержанием кобальта

Металл, сплав	HV, ГПа, при температуре, °C	
	20	600
Никель	2,8	0,30
Сплав с 17 % Co	3,86	0,50
Сплав с 34,5 % Co	5,10	0,75

ратуре 300 °C, а для сплава с 34,5 % Co — при 200 °C. Соответствующие значения твердости указаны в табл. 109.

Значения $\sigma_{0,2}$, σ_b и δ в зависимости от состава сплава Ni—Co, не подвергнутого термообработке [71] и полученного из электролита, рекомендованного в работе [55], приведены в табл. 110. После термообработки этих сплавов в течение 4 ч при температуре 621 °C $\sigma_{0,2}$ и σ_b примерно в 2 раза меньше значений для сплава в исходном состоянии (см. рис. 81) [61]. Увеличение продолжительности термообработки от 0 до 24 ч приводит к уменьшению $\sigma_{0,2}$ и σ_b на 20—30 %.

С изменением содержания кобальта в сплаве с 17 до 50 % предел прочности σ_b возрастает от 1,54 до 1,89 ГПа [71].

Значения σ_b и δ осадков Ni—Co толщиной 25—50 мкм, полученных при $i_k = 5,5$ А/дм², приведены в табл. 111 (данные А. Д. Дилла). Как видно из табл. 111, после термообработки σ_b уменьшается, а δ возрастает.

Предел выносливости σ_{-1} с увеличением числа циклов N уменьшается и при $N = 10^5 \dots 10^7$ становится постоянным [69]; минимум σ_{-1} соответствует концентрации кобальта в сплаве ≈ 40 % (рис. 81). При $\sigma = 0$ предел выносливости σ_{-1} достигает максимума (рис. 82). Значение σ_{-1} зависит и от твердости осадков: при изменении HV от 1,5 до 5,0 ГПа предел выносливости уменьшается от 0,305 до 0,260 ГПа при $N = 10^6$.

Таблица 110

Характеристики сплавов Ni—Co

Содержание Co, %	i_k , А/дм ²	$\sigma_{0,2}$, ГПа	σ_b , ГПа	δ , %
22,0	2,5	1,22	1,72	3,0
24,8	2,5	1,21	1,63	3,0
17,3	7,5	1,21	1,50	1,5

Для сплавов с 40—50 % Co модуль упругости $E = 2 \cdot 10^5$ ГПа, коэффициент Пуассона $\mu = 0,32$ и предел прочности $\sigma_b = 1,55$ ГПа (данные Д. В. Дии).

Магнитные характеристики сплавов Ni—Co зависят от их состава. При содержании Ni 18 и 34 % соответственно $H_c = 4$ и 40 кА/м; $B_r = 1,1$ и 0,74 Тл; $B_r/B_m = 0,65$ и 0,70. Обогащение сплава кобальтом от 30 до 90 % приводит к увеличению B_r от 0,68 до 1,10 Тл. По стойкости к окислению в интервале температур 600—1000 °C сплавы Ni—Co уступают никелевым [9].

Данные о взаимосвязи между составом, структурой и свойствами сплавов могут служить основанием для выбора сплавов с заданными свойствами [42].

На рис. 83 приведены зависимости напряжений σ , числа n перегибов, твердости HV, относительного удлинения δ , предела прочности σ_b , электрического сопротивления ρ , содержания серы и объема водорода от содержания кобальта в сплаве.

Для сплавов Ni—Co, содержащих до 20 % Co, увеличиваются n , HV, σ_b и ρ , несколько возрастают δ , содержания серы и водорода (последняя характеристика увеличивается плавно и непрерывно). Период решетки этих сплавов (табл. 112) возрастает от 0,360 до 0,368 нм (табличное значение для никеля $a = 0,352$ нм). Свойства изменяются, возможно, из-за образования твердого раствора кобальта в никеле. Одной из причин изменения свойств (n , HV, δ , σ_b), связанных с пластической деформацией сплавов, легированных кобальтом, является деформационное упрочнение вследствие изменения ширины и плотности дислокаций и характера их расположения.

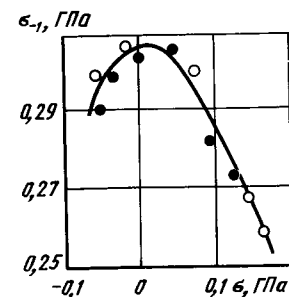
Рис. 82. Зависимость предела выносливости σ_{-1} от напряжений σ в осадках (светлые точки — Ni—Co, темные — Ni)

Таблица 111

Влияние термообработки на механические свойства сплава Ni—Co

Содержание Co в сплаве, %	Термообработка		σ_b , ГПа	δ , %
	Время, ч	Температура, °C		
0	—	—	0,87	2,0
5	—	—	1,10	2,0
0	8	300	0,70	5,0
5			0,80	2,5
0		600	0,48	14
5			0,42	5

Состав и структура сплавов

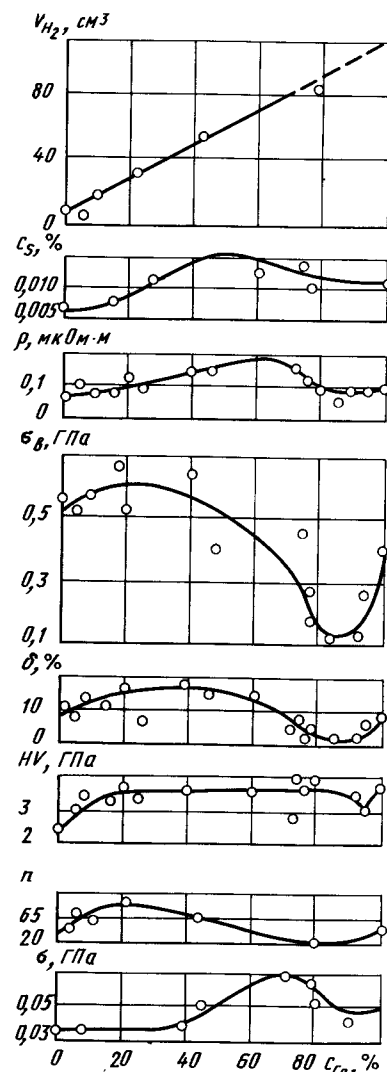
Содержание Co, %	Фазовый состав		Параметр решетки, нм		Текстура
	Тип фазы	Соотношение количества фаз	a	c	
0	β -Ni	—	0,360	—	Слабая
5		—	0,365	—	Очень слабая
8		—	0,360	—	
21		—	0,368	—	
40	β -Co β -Ni	β -Co $\gg$ β -Ni	0,372 0,351	— —	Нет
65	α -Co β -Co	β -Co $>$ α -Co	0,259; 0,362	0,396 —	
85	α -Co β -Co	α -Co $>$ β -Co	0,257; 0,362	0,390 —	
92	α -Co β -Co	α -Co $\gg$ β -Co	0,253; 0,356	0,390 —	
100	α -Co β -Co	α -Co $\gg$ β -Co	0,261; 0,361	0,397 —	

С. Венкатачалама и др. переход от твердых растворов на основе никеля к твердым растворам на основе кобальта соответствует 65—75 % Co.

С увеличением содержания кобальта в системе Ni—Co изменяется состав поверхностных окисных соединений и их соотношение в сторону увеличения окислов кобальта. Выявлена неокисленная поверхность никеля в отдельных местах на образцах с содержанием до 5 % Co. Результаты исследований приведены в табл. 113.

Сплавы с различным содержанием кобальта подвергали травлению 5 %-ной HCl в течение 10 и 30 с. Длительность травления не влияла на дифракционную картину поверхностных окислов; на поверхности обнаружены те же соединения, но рефлексы менее интенсивны.

Строение поверхности сплавов с увеличением содержания кобальта изменяется от крупнокристаллического с хорошо выраженными гранями кристаллитов до неявно кристаллического при 76 % Co. Микроструктура поверхности сплавов показана на рис. 84. Строение поверхности (при $i_k \approx 2$ А/дм²) во многом определяется

Рис. 83. Зависимость свойств сплава Ni—Co от содержания Co (V_{H_2} — объем водорода на 100 г сплава)

Для сплавов Ni—Co, содержащих 20—40 % Co, отмечены максимальные значения HV и σ_b , увеличение содержания серы и ρ ; напряжения в покрытии почти не меняются. Период решетки при увеличении содержания кобальта в сплаве в этом диапазоне увеличивается; отмечено появление фазы β -Co.

Для сплавов с 40—75 % Co при увеличении его содержания характерны резкое увеличение σ , уменьшение n , σ_b и постоянство значений HV , δ , ρ и содержания серы. В этой области образуются сплавы на основе кобальта, причем система двухфазная. Например, сплав с 65 % Co имеет фазы α -Co и β -Co (см. табл. 112). Ухудшение свойств, связанных с пластической деформацией (n , δ , σ_b), по-видимому, определяется двухфазным строением сплава, высоким содержанием серы и водорода, которые во многом определяют дислокационную структуру. В этой области получали хрупкие покрытия.

При 75—85 % Co происходит переход к гексагональной структуре, резко уменьшаются σ и δ , продолжается уменьшение σ_b и содержания серы. В то же время

отмечены рост HV и постоянство значений n . Интересно отметить идентичность характера зависимостей σ и C_S от состава сплава, в том числе в рассматриваемой области содержания Co.

При увеличении содержания Co в пределах 85—100 % значения σ , n , HV , ρ и содержание серы постоянны, а σ_b , δ и n растут. В этой области образуются твердые растворы на основе кобальта.

Как видно из табл. 112, сплавы Ni—Co имеют различный фазовый состав, некоторые сплавы на основе никеля текстурированы, сплавы на основе кобальта текстуры не имеют. По данным

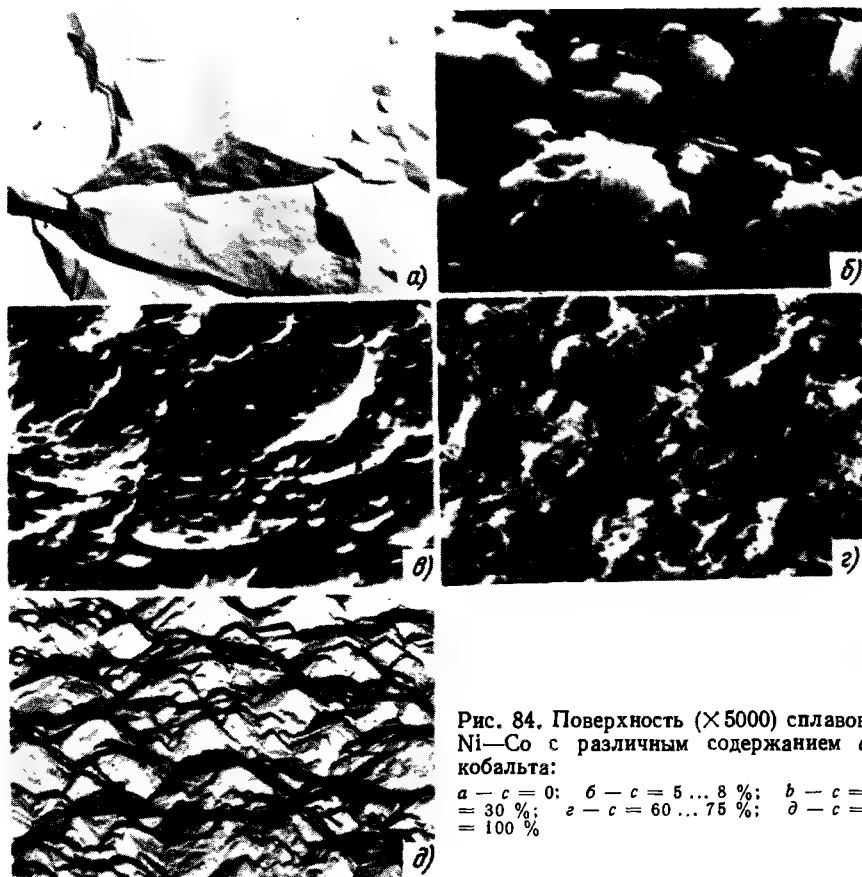


Рис. 84. Поверхность ($\times 5000$) сплавов Ni—Co с различным содержанием с кобальта:
 $a - c = 0$; $b - c = 5 \dots 8 \%$; $b - c = 30 \%$; $c - c = 60 \dots 76 \%$; $d - c = 100 \%$

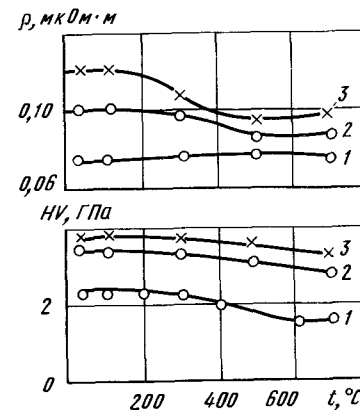
Т а б л и ц а 113

Фазовый состав и структур окисных пленок на поверхности сплавов Ni—Co

Содержание кобальта в сплаве, %	Состав	Структура поверхности (см. рис. 84)
0	Ni; NiO	Крупные кристаллиты с хорошо выраженными гранями
5		То же, со слабо выраженными гранями
8	NiO; NiCoO	
30	NiCoO	Кристаллиты разных размеров, неограниченные
60; 76	NiCoO; NiCo ₂ O	Поверхность неявно кристаллического типа
100	Co ₂ O; Co	Крупные кристаллиты

Рис. 85. Зависимость HV и ρ от температуры отжига:

1 — никель; 2, 3 — сплав Ni—Co ($2 - c = 3,5 \%$ Co; $3 - c = 44 \%$ Co)



адсорбцией аниона сульфаминовой кислоты и содержанием серы в сплаве.

Покрyтиям Ni—Co в исходном состоянии (до термообработки) характерна слоисто-столбчатая структура. Однако после термообработки образуются крупные кристаллиты. На диаграмме состояния в системе Ni—Co обнаружен непрерывный ряд твердых растворов; есть доказательства возникновения сверхструктуры.

Сплавы подвергали отжигу в интервале температур 100—700 °C (рис. 85). Изменения HV отмечены при температуре отжига выше 400 °C; изменения ρ завершаются к 500 °C. Это связано с фазовыми превращениями, приводящими к образованию сульфидов никеля и кобальта.

5.2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ—ЖЕЛЕЗО

Сплавам никеля с железом в основном уделяли внимание как магнитным материалам. В последние годы придают большое значение использованию сплавов Ni—Fe в качестве защитно-декоративных покрытий и в гальванопластике для наращивания копий, которые служат функциональной частью изделий, инструментов, узлов механизмов и т. д.

Для осаждения сплавов Ni—Fe предложено несколько составов электролитов (табл. 114).

Изменением соотношения солей никеля и железа в электролите можно получать сплавы с содержанием Fe 5—95 % [77]. При изменении указанного соотношения в пределах от 1 : 1 до 40 : 1 содержание никеля увеличивали от 40 до 75 %, а ВТ — от 30 до 80 % [25]. При этом изменяются и магнитные характеристики: H_c уменьшается от 400 до 80 А/м; B_r (остаточная магнитная индукция) — от 0,60 до 0,30 Т; $B_r/(B_m - H)$ — от 0,9 до 0,4.

При введении в электролит до 0,5 г/л Fe^{2+} твердость возрастает от 2 до 3 ГПа; σ — от 0,018 до 0,027 ГПа. Добавление 1 г Fe^{2+} увеличивает напряжения σ в покрытии на 0,02 ГПа.

Для исследования [42, 54] использовали электролит следующего состава (г/л): никель сульфаминовокислый 0—450; железо сульфаминовокислое 0—450; натрий хлористый 20; кислота борная 30; смачивающая добавка «Прогресс» 0,05—0,1 мл/л. Параметры режима: pH = 2,5; $t_s = 60$ °C; $i_k = 7$ А/дм².

Состав сульфаминовокислых электролитов для получения сплавов Ni—Fe

№ п/п	Компонент	Концентрация компонента, г/л	Условия электроосаждения	Вид, толщина покрытия; выход по току
1	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Натрия ацетат	18,8—376 2,5—372 27,2	pH = 2,5 ... 3,5; t_3 = 25 ... 35 °C; перемагничивание (0—16,7 с ⁻¹); анод — 20,6 % Fe; i_K = 0,5 ... 10 А/дм ² ; t_A = 0,25 ... 5 А/дм ² ; φ_K = —(0,5 ... 0,88) В; φ_A = 0 ... 0,35 В	ВТ _K = 34 ... 94 %; ВТ _A ≈ 100 % (5—95 % Fe)
2	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Сахарин NaCl Ni/Fe	116 28 1,0 3,0 От 1 : 1 до 40 : 1	pH = 2,5 ... 3,0; t_3 = 22 ... 25 °C; i_K = 3 А/дм ² ; аноды никелевые	t = 30 ... 50 мкм
3	Ni (металл) Fe (металл) Сахарин Натрий, калий виннокислый	29—31 2,5—2,7 0,5—1,0 15—20	pH = 2,5 ... 2,7; t_3 = 25 ... 28 °C; i_K = 3 А/дм ² ; магнитное поле напряженностью 4 кА/м	—
4	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Кислота борная Сахарин Натрий, калий виннокислый Натрия лаурилсульфат	100 2,8 30 0,5 10 0,2	i_K = 2,5 ... 3 А/дм ²	t = 0,1 ... 2,0 мкм

Продолжение табл. 114

№ п/п	Компонент	Концентрация компонента, г/л	Условия электроосаждения	Вид, толщина покрытия; выход по току
5	Ni (металл) Fe (металл) Сахарин NH ₄ HF ₂	95 0,3 1—2	pH = 1,5 ... 2,5; t_3 = 40 ... 70 °C; i_K = 1 ... 100 А/дм ² ; время осаждения 32—480 мин	t = 400 мкм; ВТ = 82 ... 90 %
6	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Кислота борная	0,75 * 0,75 * 0,4 *	pH = 1 ... 3; t_3 = 50 °C; i_K = 3 А/дм ²	Матовое, серое
7	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O FeCl ₃ Кислота борная	0,75 * 0,45 * 0,30 * 0,4 *		
8	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Кислота борная Кислота аскорбиновая Сахарин Натрия лаурилсульфат	1,5 * 0,093 * 0,4 — 1—3 —	pH = 2,5 ... 3,0; t_3 = 18 ... 45 °C; i_K = 1 ... 5 А/дм ² ; возвратно-поступательное движение катода со скоростью 26 см/мин	t = 300 мкм; ВТ _K = 85 ... 100 %
9	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O Кислота борная Кислота лимонная Сахарин	70 0,7—4,8 30 25—100 2	pH = 2,5 ... 2,7; t_3 = 50 °C; i_K = 2 А/дм ²	t = 1 мкм

* моль/л.

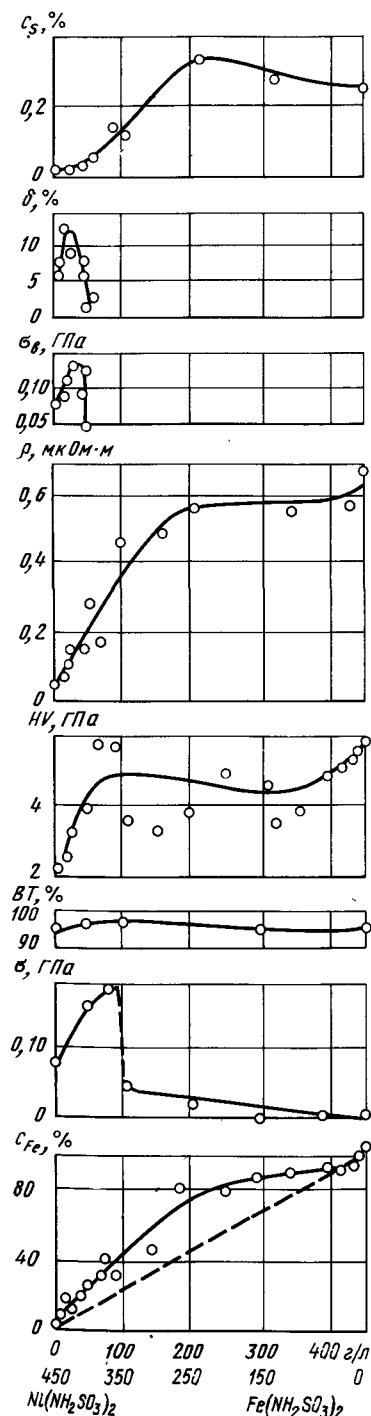


Рис. 86. Зависимость свойств сплава Ni—Fe от соотношения концентрации сульфаминоокислых солей никели и железа в электролите

Результаты исследования влияния соотношения солей никеля и железа в электролите на концентрацию c_{Fe} железа в сплаве, напряжения σ , выход по току ВТ, твердость НВ, электрическое сопротивление ρ , предел прочности σ_b , относительное удлинение δ и содержания серы c_s приведены на рис. 86. С увеличением относительной концентрации солей железа в электролите возрастает концентрация железа c_{Fe} в сплаве. Эта зависимость нелинейная. С увеличением концентрации соли железа в электролите резко возрастают напряжения в покрытии σ . Если электролит содержит более 100 г/л $Fe(NH_2SO_3)_2$, то не удается получить пластичные, отслаивающиеся от основы осадки; поэтому в электролит вводят 2 г/л сахара. При этом σ значительно уменьшаются. Выход по току ВТ при получении сплавов 95—97 %. Твердость НВ и электрическое сопротивление ρ изменяются в соответствии с изменением содержания железа c_{Fe} и серы c_s в сплаве. Увеличение концентрации соли железа до 10 г/л вызывает увеличение σ_b и δ , а при введении в электролит 50 г/л $Fe(NH_2SO_3)_2$ эти характеристики уменьшаются до минимума.

С увеличением плотности тока i_k содержание никеля в покрытии увеличивается. Например [62], при $i_k = 1$ А/дм² сплав содержит 62 % Ni, а при $i_k = 5$ А/дм² — 82 %.

Выход по току растет с увеличением i_k : при $i_k = 1$ А/дм² ВТ = 82 %, при $i_k = 15$ А/дм²

ВТ = 90 % [62]. Изменение i_k существенно влияет на магнитные характеристики [25]:

i_k , А/дм ²	1	5
H_c , А/м	80	240
B_r , Тл	0,60	0,05
$B_r/(B_m - H)$	0,8	0,4

В сульфаминоокислых электролитах наводороживание сплава растет с увеличением i_k от 1 до 15 А/дм² [32]: при рН = 1 V_H увеличивается от 2,2 до 3,2 см³/г; при рН = 2 — от 2,3 до 3,0 см³/г; при рН = 3 — от 2 до 7 см³/г. Введение в электролит 20 г/л лимонной кислоты усиливает наводороживание покрытий в 5—10 раз.

С ростом рН содержание никеля в сплаве уменьшается. При увеличении рН от 2 до 3 c_{Ni} уменьшается от 40 до 22 % [25, 62]; при увеличении рН от 1 до 3,5 c_{Ni} уменьшается от 35 до 25 % [25]. Выход по току возрастает с увеличением рН [25, 77]: при рН = 1 ВТ = 45 %; при рН = 3,5 ВТ = 87 %. Напряжения в покрытии σ уменьшаются с увеличением рН [62]. При больших рН обнаружено повышенное содержание водорода в сплавах Ni—Fe [32], причем при изменении рН от 2 до 3 объем водорода возрастает более, чем в 2 раза (от 3 до 7 см³/г).

Под влиянием рН особенно сильно меняется H_c коэрцитивная сила [25]:

рН	1	3,5
H_c , А/м	800	80

Другие магнитные характеристики сохраняют свои значения: $B_r = 0,70$ Тл; $B_r/(B_m - H) = 0,8$.

При $i_k = 1$ А/дм² повышение температуры электролита [62] t_b от 50 до 70 °С приводит к увеличению содержания никеля от 35 до 65 % и уменьшению напряжений σ в покрытии.

Для изучения влияния i_k , рН и t_b [42, 54] были выбраны сплавы с содержанием железа 5 и 90 %. Осадки получали из электролитов следующего состава (г/л): I — никель сульфаминоокислый 440, железо сульфаминоокислое 10, натрий хлористый 20, кислота борная 30, сахарин 2, смачивающая добавка «Прогресс» 0,05—0,10 мл/л [параметры режима: $i_k = 7$ А/дм² (1—20); рН = 3,5 (1,3—4,7); $t_b = 60$ °С (40—80)]; II — никель сульфаминоокислый 100, железо сульфаминоокислое 350, натрий хлористый 20, кислота борная 30, сахарин 2, смачивающая добавка «Прогресс» 0,05—0,10 мл/л [параметры режима: $i_k = 5$ А/дм² (3—15); рН = 2 (1,2—4,3); $t_b = 60$ °С (25—75)]. В круглых скобках указаны пределы изменения параметров режима осаждения при постоянстве остальных параметров.

Результаты исследований приведены на рис. 87. Из электролита I получали пластичные осадки хорошего качества. При увеличении i_k от 1 до 20 А/дм² содержание железа в сплаве c_{Fe} уменьшается от 8 до 3 %, а при увеличении рН от 1,3 до 4,7 —

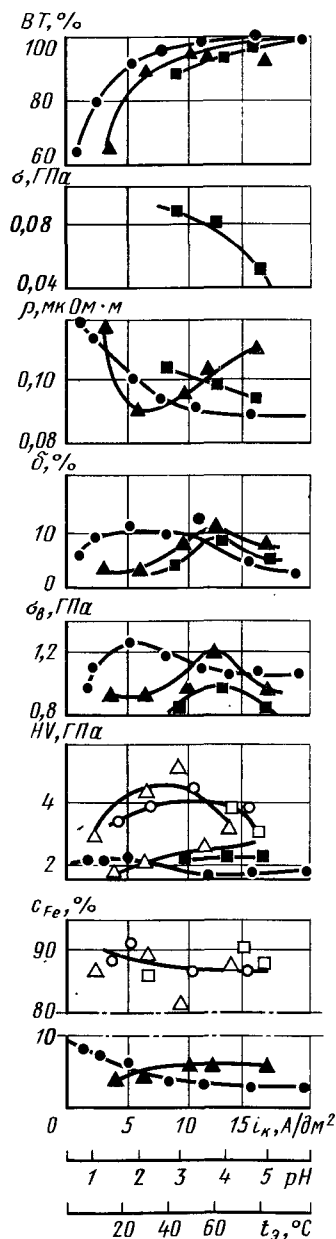


Рис. 87. Зависимость свойств сплава от i_k (точки—кружки), pH (точки—треугольники) и t_a (точки—квадраты); темные и светлые точки — данные для электролита соответственно I и II

увеличивается от 4 до 6 %. При низких i_k и pH > 3 получают хрупкие осадки, по-видимому, из-за включения железа в виде гидроокиси.

Твердость HV мало зависит от i_k , pH и t_a и находится в пределах 2,0—2,7 ГПа.

Зависимости σ_a и δ от i_k , pH и t_a характеризуются максимумами при $i_k = 5$ А/дм², pH = 3,5 и $t_a = 60$ °C.

С увеличением i_k и t_a уменьшается ρ , что связано с упорядочением решетки сплава. Минимум на кривой ρ — pH соответствует pH = 2. С увеличением pH от 2 до 4,7 ρ возрастает вследствие включения в осадок гидроокисных соединений железа и никеля. Напряжения σ в покрытии с повышением температуры уменьшаются. VT зависит от i_k , pH и t_a . Максимальный выход по току 95—97 %.

Из электролита II получали хрупкие осадки, склонные к атмосферной коррозии. Четкая зависимость состава сплавов от i_k , pH и t_a не выявлена. Твердость HV сплавов, содержащих ≈ 90 % Fe, составляет 3—5 ГПа; на кривых зависимости HV от i_k , pH и t_a максимумы соответствуют $i_k = 10$ А/дм², pH = 2,7 и $t_a = 60$ °C.

В качестве органических добавок применяют сахарин [25, 32, 62], натрия ацетат [77], натрий, калий виннокислый, мочевины [62], кислоту лимонную.

Сахарин уменьшает напряжения σ в покрытии [25, 62]: добавление

в ванну 0,5 г/л сахарина снижает σ от 0,22 до 0,02 ГПа.

С ростом концентрации сахарина от 0,5 до 5 г/л содержание железа в сплаве уменьшается от 18 до 10,5 %; максимум $B_r/(B_m - H)$ соответствует содержанию сахарина 1 г/л.

При увеличении содержания сахарина $c_{сах}$ в ванне магнитные характеристики сплава изменяются:

$c_{сах}$, г/л	0	1,5
H_c , А/м	208	160
B_r , Тл	1,150	1,500
$B_r/(B_m - H)$	0,6	0,5

Изменение H_c объясняют уменьшением σ , B_r и $B_r/(B_m - H)$, включением в осадок серы [25].

Возрастание концентрации мочевины в электролите увеличивает σ и HV [62]. В электролитах для получения сплавов Ni—Fe в качестве антипиттинговой добавки использовали натрия лаурилсульфат, влияние которого на свойства сплавов не исследовано.

При замене возвратно-поступательного движения катода его вращением с частотой 8,3 с⁻¹ содержание железа в сплаве возрастает от 20 до 48 %. Дальнейшее увеличение частоты вращения катода до 33,3 с⁻¹ увеличивает содержание железа в сплаве на 3—4 %. В работах [25, 77] использовали частоту вращения 16,6 и 2,2 с⁻¹. Потенциалы осаждения металлов и сплавов в оптимальных условиях и при подходящих плотностях тока составляли: для никеля — 0,56 В, для железа — 0,68 В, для сплава — 0,62 В [77]. При увеличении концентрации ионов никеля поляризационные кривые сдвигаются в область более положительных значений потенциалов, а при увеличении pH и концентрации сахарина — в область более отрицательных значений потенциалов.

Поляризационная кривая процесса осаждения для сплава Ni—Fe располагается между соответствующими кривыми для Ni и Fe (рис. 88). Аналогичная закономерность выявлена для электроосажденных сплавов Ni—Co.

По шлифам поперечного среза обнаружена слоистая структура у сплавов Ni—Fe, полученных при $i_k = 5$; 20 и 100 А/дм² [62]. При исследовании системы Ni—Fe, полученной электрохимическим путем, обнаружено, что сплавы, содержащие до 80 % Fe, имеют решетку никеля, а сплавы, содержащие более 80 % Fe, — решетку железа. Степень ориентации сплавов на основе железа плоскости (110) возрастает с увеличением i_k .

Сплавы Ni—Fe исследованы методами рентгеновской острофокусной дифрактометрии и атомной абсорбционной спектроскопии. Изучали изменение состава по

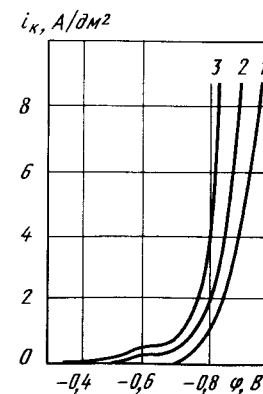


Рис. 88. Поляризационные кривые: 1 — никеля; 2 — сплава Ni—Fe (30 % Fe); 3 — железа

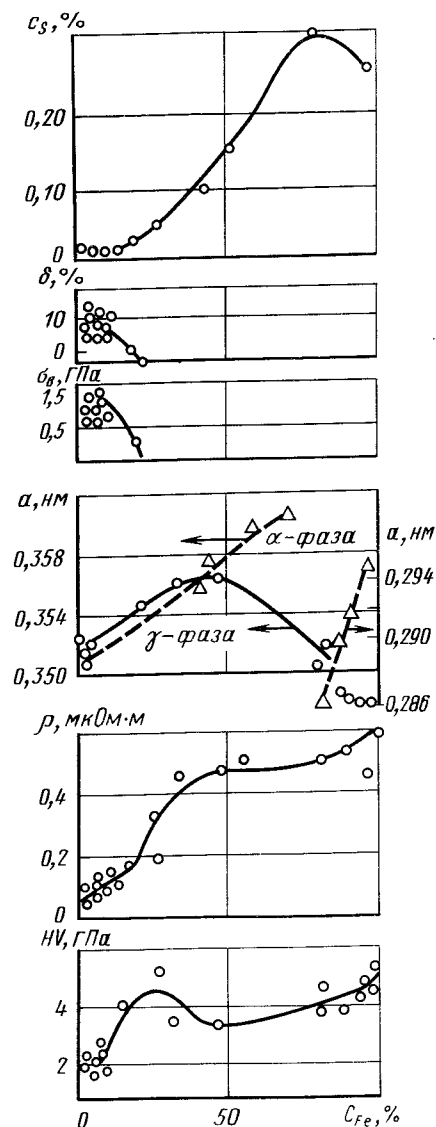


Рис. 89. Зависимость свойств сплава Ni—Fe от его состава (сплошные линии — данные автора, штриховая линия — данные [65])

крытия вдоль поперечного среза от основы к поверхности роста (толщина покрытия $h = 400$ мкм) и выполняли анализ примесей. Металлографическими исследованиями в покрытиях обнаружено присутствие сульфидов. Покрытия содержали Co, Cr, Y менее 0,1 %, Sb, Cd, Zn менее 0,06 %; примеси попадают в сплавы из электролита или анодов.

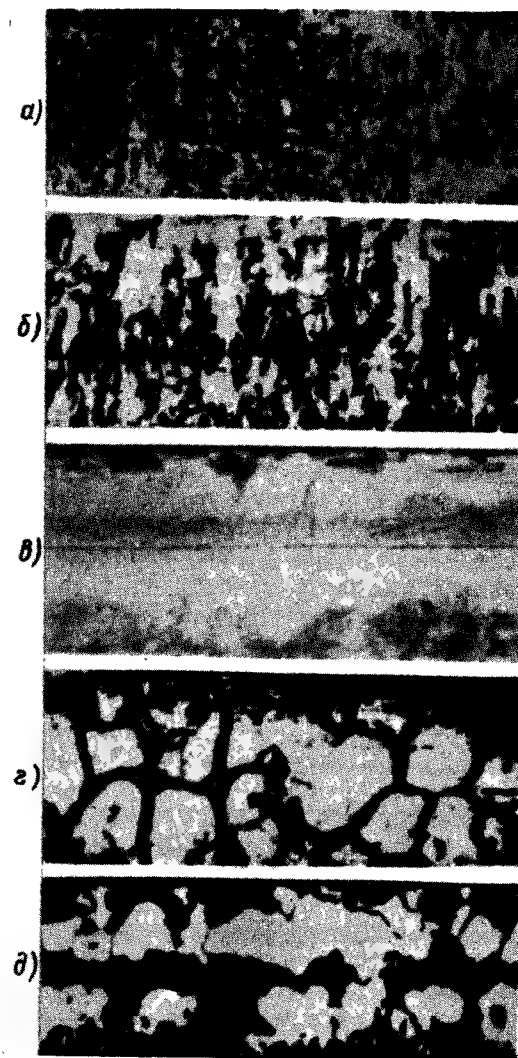
Количество фазы ГЦК (сплав на основе никеля) увеличивается с повышением t_0 и уменьшением i_k [62]. Степень совершенства текстуры пленок пермаллоя ($h = 220$ нм) уменьшается от 60—100 % при $i_k = 0,25 \dots 0,7$ А/дм² до 15—20 % при $i_k = 2 \dots 3$ А/дм².

Для сплавов с 5—10 % Fe (рис. 89) [42, 54] выявлено увеличение HV, ρ и отмечены максимумы σ_b и δ ; содержание серы не изменяется. Период a решетки сплавов с 5—10 % Fe несколько возрастает по сравнению со значением a для никеля (см. рис. 89 и табл. 115). Свойства сплавов изменяются из-за образования твердого раствора железа в никеле.

Сплавы с 17—30 % Fe имеют максимальную HV, повышенные ρ и δ_s , очень малые σ_b и δ . Для этих сплавов характерно значительное увеличение периода a решетки. По-видимому, в сплавах с 17—30 % Fe образуется фаза Ni₃Fe — сверхструктура, вызывающая изменение физико-механических и электрических свойств. Осадки хрупкие, с трещинами. Данные для электрического сопротивления и периода решетки для этих сплавов хорошо согласуются с литературными данными (В. В. Поветкин; [62]).

Рис. 90. Микроструктура ($\times 400$) поперечного среза образцов:

а, г — никеля; б, д — сплава Ni—Fe (17 % Fe); в — железа; а—в — в исходном состоянии; г, д — после отжига при температуре 700 °С в течение 1 ч



Максимальный период решетки γ -фазы достигается для сплавов с 40—45 % Fe, что соответствует данным для сплавов, полученных металлургическим путем; при увеличении содержания железа до 80 % период решетки резко уменьшается. В области концентрации железа 80—100 % несколько возрастают HV и ρ вследствие образования твердого раствора никеля в α -железе.

Переход от γ -фазы к α -фазе соответствует концентрации железа в сплаве ≈ 80 % [62], что характерно и для металлургических сплавов. Следует отметить, что сопротивление электроосажденных сплавов Ni—Fe имеет тенденцию к возрастанию (см. рис. 89); для металлургических сплавов подобная кривая имеет максимум в области концентрации Fe 70 %. По-видимому, это различие связано с образованием метастабильной структуры и включением в сплав серы и гидроокисных соединений железа и никеля. Сплавы не имели текстуры.

Металлографические исследования шлифов поперечного среза показали, что никель имеет столбчатую структуру со слабо выраженной слоистостью, сплав Ni—Fe с 17 % Fe — столбчатую структуру с более четко выраженной слоистостью, железо—слоистую структуру (рис. 90). После термической обработки в ва-

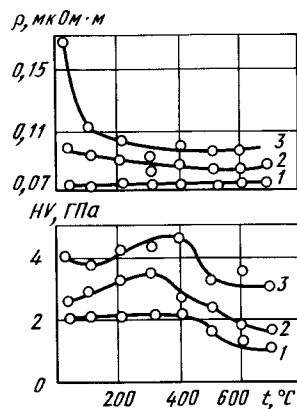


Рис. 91. Зависимость ρ и HV никеля (кривые 1), сплавов Ni—Fe с 5 % Fe (кривые 2) и 17 % Fe (кривые 3) от температуры отжига

кууме в течение 1 ч при температуре 700 °С все осадки характеризовались крупнокристаллической структурой (рис. 90).

Влияние термообработки на ρ и HV сплавов показано на рис. 91. После термообработки никеля в интервале температур 200—700 °С ρ уменьшается незначительно, а HV — более резко. Сплавы Ni—Fe с 5—17 % Fe характеризуются уменьшением ρ (особенно сильным при 200 °С) и появлением

максимума HV в области температур 300—400 °С. Увеличение HV сплавов в результате термообработки в указанном интервале температур, по-видимому, обусловлено дисперсионным твердением вследствие формирования фазы сульфидов никеля и железа.

Таблица 115

Состав сплавов Ni—Fe

Содержание железа c_{Fe} , %, в период решетки a , нм, по данным				Фазовый состав
экспериментальным		литературным		
c_{Fe}	a	c_{Fe}	a	
0	0,35247	0	0,35238	γ -фаза
5,3	0,35276	9	0,3529	
24,9	0,35476	17	0,3540	
30,2	0,35597	27	0,3553	
45,0	0,35673	—	—	
80,7	0,35083	—	—	
83,2	0,35172	—	—	
90,6	0,28669	70	0,2889	α -фаза
93,0	0,28657	—	—	
96,5	0,28645	—	—	
97,4	0,28633	—	—	
100	0,28682	100	0,2858	

5.3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА КОБАЛЬТ—ЖЕЛЕЗО

Для осаждения сплавов использовали электролит, содержащий (г/л) [72, 77]: кобальт сульфаминовокислый 12,6—252; железо сульфаминовокислое 2,5—310; натрия ацетат 27,2. Осаждение проводили при $pH = 2,5 \dots 3,5$ и $t_a = 25 \dots 45$ °С. Удельная

проводимость $\kappa = 0,119 \dots 0,219$ См/м; частота вращения при перемешивании 0—16,7 с⁻¹. Катод выполнен из меди, покрытой платиной, анод — из сплава Co—Fe (72 % Fe). Плотность тока: $i_k = 0,5 \dots 20$ А/дм²; $i_a = 0,25 \dots 10$ А/дм². Выход по току: $BT_k = 35 \dots 97$ %; $BT_a = 100$ %. Потенциал $\varphi_k = -0,5 \dots -0,92$ В; $\varphi_a = -0,2 \dots +0,22$ В. Содержание железа в сплаве 3—96 %.

В табл. 116 приведены данные, отражающие влияние условий осаждения на состав сплава, выход по току BT , плотность тока i_k и потенциал выделения сплава φ_k .

Исследована зависимость состава сплава, BT_k , BT_a , содержания солей кобальта и железа в электролите от i_k . Для этого использован электролит следующего состава (г/л): кобальт сульфаминовокислый 29,5 (металл); железо сульфаминовокислое 27,9 (металл); натрия ацетат 16,2; ион железа (III) 0,6; сульфат-ион 2,2. При осаждении $pH = 3,5$; $\kappa = 0,174$ См/м; $t_a = 25$ °С; анод — сплав Co—Fe (72 % Fe); объем электролита 500 мл; $i_a = 0,5$.

В табл. 117 приведены результаты изучения влияния i_k и продолжительности τ электролиза на BT и состав сплава и электролита.

В этом же электролите при тех же условиях исследовано влияние частоты вращения катода при перемешивании на состав сплава (табл. 118). Из этих данных видно, что с ростом частоты вращения катода содержание Fe в сплаве увеличивается. В зависимости от соотношения в электролите солей Co и Fe содержание кобальта в осадках резко изменяется. Так, при соотношении солей 1 : 5; 1 : 10; 1 : 20; 1 : 33 и 1 : 50 содержание кобальта составляет соответственно 70; 83; 90; 95 и 97 %.

Представляет интерес применение сплавов Co—Fe, осажденных из сульфаминовокислых электролитов, в гальванопластике [42, 54]. Осадки толщиной 100—250 мкм наращивали при $i_k = 7$ А/дм², $pH = 2$, $t_a = 60$ °С в электролите состава (г/л): кобальт сульфаминовокислый 0—430; железо сульфаминовокислое 0—430; натрий хлористый 15; кислота борная 30; сахарин 1; смачивающая добавка «Прогресс» 0,1 мл/л.

Результаты исследования влияния соотношения концентраций солей кобальта и железа в электролите на свойства сплава Co—Fe приведены на рис. 92. С увеличением доли соли железа в электролите возрастает содержание железа в сплаве c_{Fe} , однако это изменение непропорционально. Из электролитов с преобладающим содержанием солей кобальта осаждаются сплавы, обогащенные железом (рис. 92, кривая проходит над штриховой линией); из электролитов с преобладающим содержанием солей железа осаждаются сплавы, обогащенные кобальтом (кривая проходит под штриховой линией).

Сплавы Co—Fe осаждаются с выходом $BT = 92 \dots 97$ %; BT несколько уменьшается при увеличении концентрации соли железа в электролите.

Характер изменения состава сплава, потенциала и параметров осаждения

Параметры осаждения	$c_{Fe}, \%$	$BT_n, \%$	i_k	Φ_k
Плотность тока i_k (увеличение)	Увеличение, затем постоянная величина или слабое уменьшение	Увеличение	—	Увеличение
Концентрация соли железа (от 0,05 до 1,95 моль/л)	Увеличение	Слабое увеличение	Слабое изменение	Слабое изменение
Концентрация соли кобальта (от 0,05 до 1,0 моль/л)	Уменьшение	Увеличение	Слабое увеличение	Уменьшение
Соотношение концентраций солей кобальта и железа (от 0,1 до 50)	Уменьшение	Слабое изменение	Уменьшение	Уменьшение
Общая концентрация солей кобальта и железа (от 0,5 до 1,5 моль/л)	Небольшие изменения	Увеличение	Нет изменений	Слабое уменьшение
Показатель pH электролита (увеличение)	Слабое изменение	Увеличение	Слабое уменьшение	Нет изменений
Температура t_0 (от 25 до 45 °C)	Уменьшение при низких i_k ; без изменений при высоких i_k	Нет изменений	Увеличение	Уменьшение
Частота вращения катода (от 3,3 до 16,6 с ⁻¹)	Слабое увеличение	Уменьшение	Слабое увеличение	—

Таблица 117

Состав сплава, BT_n , BT_d , концентрации кобальта и железа в электролите при различных i_k и τ

$i_k, \text{А/дм}^2$	$\tau, \text{мин}$	$c_{Fe}, \%$	$BT_n, \%$	$BT_d, \%$	Изменение* концентрации, г/л			
					наблюдаемое		рассчитанное	
					Fe	Co	Fe	Co
4	25	56	90	105	+0,23	-0,06	+0,19	-0,07
6	15	57	92	105	+0,18	-0,06	+0,14	-0,07
8	15	57	94	105	+0,12	-0,08	+0,18	-0,10

* Плюс — увеличение, минус — уменьшение.

Наибольшие изменения σ , HV, σ_b , δ , ρ и c_s выявлены при соотношении солей кобальта и железа в электролите от 380 : 50 до 310 : 120. При этом получают пластичные осадки.

Влияние pH, i_k и t_0 на свойства сплавов изучено (рис. 93) с применением электролита, позволяющего получать сплавы с 15—20 % Fe (г/л): никель сульфамниовокислый 370; железо сульфамниовокисное 60; натрий хлорный 15; кислота борная 30; добавка «Прогресс» 0,1 мл/л. Параметры режима осаждения: $i_k = 7 \text{ А/дм}^2$ (5—20); pH = 2,0 (1,5—3,0); $t_0 = 60^\circ\text{C}$ (25—80); в скобках указаны пределы изменения параметров при неизменных остальных параметрах. Из этого электролита получали пластичные осадки хорошего качества.

С увеличением i_k от 5 до 20 А/дм² содержание железа в сплаве увеличивается от 15 до 28 %, с увеличением pH от 1,5 до 2,9 — уменьшается от 20 до 18 %, а с повышением t_0 от 20 до 80 °C — от 23 до 18 %. Таким образом, наибольшее влияние на содержание железа в сплаве оказывает i_k ; по-видимому, при высоких i_k в большей степени подщелачивается прикатодное пространство, что благоприятно сказывается на осаждении железа.

При увеличении t_0 и pH напряжения σ в покрытии уменьшаются (следует отметить, что эти параметры процесса сильно влияют на σ), твердость HV мало зависит от i_k и pH и составляет 2—3 ГПа, но выявлена тенденция к увеличению HV с повышением pH и i_k . Зависимость σ_b от i_k и pH характеризуется максимумами при $i_k = 7 \text{ А/дм}^2$ и pH = 2; с повышением t_0 предел прочности σ_b уменьшается. Относительное удлинение δ в зависимости от i_k , pH и t_0 изменяется в пределах 7—12 %, а

Таблица 118

Содержание железа в сплаве Co—Fe при различной частоте вращения катода

Частота вращения, с ⁻¹	Содержание железа в сплаве, %, при $i_k, \text{А/дм}^2$		
	4	6	8
0	56	57	57
3,3	60	61	62
16,6	63	65	65

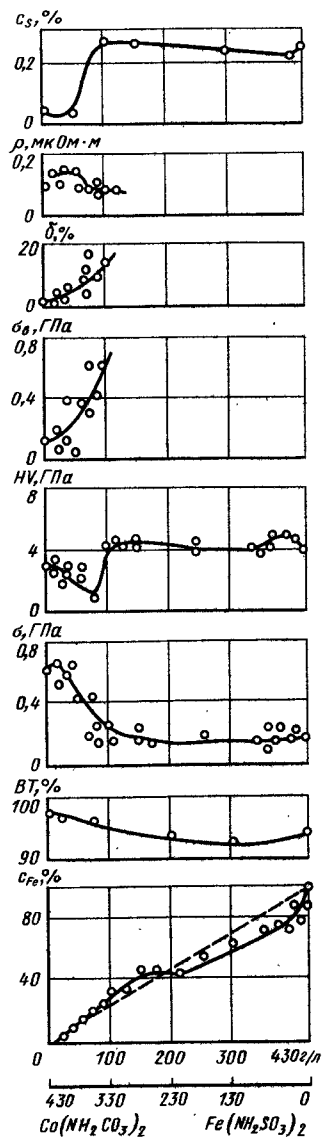


Рис. 92. Зависимость свойств сплава Co—Fe от соотношения концентраций сульфаминиоокислых солей никеля и кобальта в электролите

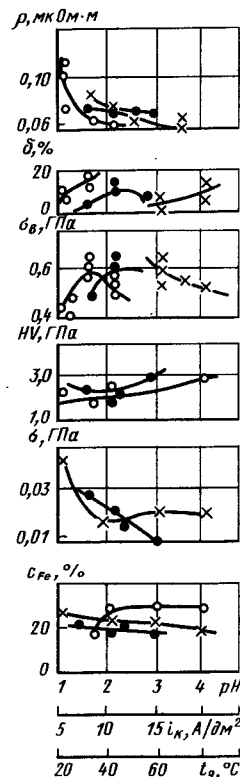


Рис. 93. Зависимость свойств сплава Co—Fe от pH (темные точки), i_k (светлые точки) и t_9 (точки-крестики)

электрическое сопротивление ρ с увеличением этих параметров уменьшается. Вероятно, это связано с упорядочением структуры сплава Co—Fe.

Поляризационная кривая, соответствующая процессу выделения кобальта (рис. 94), не имеет площадки предельной плотности тока. На всех остальных кривых такая площадка есть; это, по-

видимому, связано с замедленной химической реакцией диссоциации гидроокисных соединений железа, непосредственно предшествующей восстановлению иона железа. Восстановление железа и сплава на основе железа (кривые 3, 4) происходит при большей поляризации, чем выделение кобальта и сплава на его основе (кривые 1, 2).

Поляризационные исследования показали [72], что железо осаждается при большей поляризации, чем кобальт, и, напротив, железный анод растворяется при меньшей поляризации, чем кобальтовый. Катодные и анодные кривые для сплавов располагаются между соответствующими кривыми для чистых металлов.

На рис. 95 даны зависимости свойств сплава Co—Fe от его состава. По электрическому сопротивлению ρ приведены данные для электроосажденных (сплошная линия) и металлургических сплавов (штриховая линия). Параметры a решетки приведены для электроосажденных сплавов по данным работы [39] (сплошная линия) и результатам исследований автора (штрихпунктирная линия), а также для металлургических сплавов (штриховая линия).

В табл. 119 приведены структурные характеристики изучен-

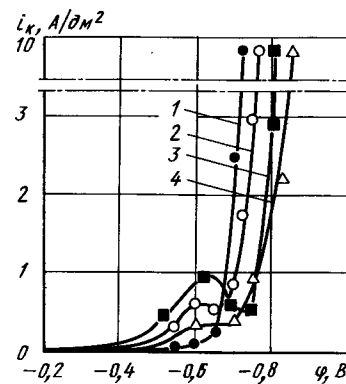


Рис. 94. Поляризационные кривые: 1 — кобальта; 2 — сплава Co—Fe с 20 % Fe; 3 — сплава Co—Fe с 80 % Fe; 4 — железа

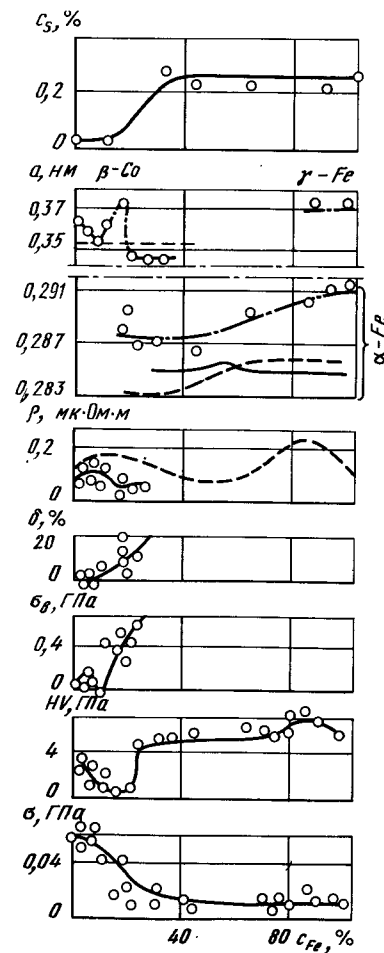


Рис. 95. Зависимость свойств сплавов Co—Fe от содержания железа

Таблица 119

Состав сплавов Co—Fe и их структура

c _{Fe} , %	Фаза	Период решетки а, нм	Соотношение количества фаз	c _{Fe} , %	Фаза	Период решетки а, нм	Соотношение количества фаз
0	β-Co α-Co	0,361 —	β-Co ≫ α-Co	21	α-Fe	0,287	Следы β-Co
2	β-Co α-Co	0,359 —	β-Co ≫ α-Co	30	β-Co α-Fe	0,350 0,287	—
5	β-Co α-Co	0,356 —	Следы α-Co	43	α-Fe	0,286	—
9	β-Co	0,361	—	62	α-Fe	0,289	—
14	α-Fe β-Co	0,288 0,370	α-Fe ≫ β-Co	85	α-Fe γ-Fe	0,290 0,370	α-Fe ≫ γ-Fe
18	α-Fe β-Co	0,289 0,350	α-Fe ≫ β-Co	100	α-Fe γ-Fe	0,291 0,368	γ-Fe ≫ α-Fe

Примечание. Для α-Co: а = 0,261 нм, с = 0,397 нм.

ных сплавов с различным содержанием железа. Для сплавов Co—Fe с 0—15 % Fe отмечено возрастание до максимума σ , HV, σ_b , δ и ρ , а затем их уменьшение; σ_b и δ затем вновь увеличиваются. Такое изменение указанных свойств связано с образованием твердого раствора железа на основе β-Co; кроме того, обнаружено уменьшение количества α-Co. По-видимому, уменьшение количества фазы α-Co связано с увеличением содержания железа в сплаве. Для этой области характерно образование твердых растворов железа на основе β-Co как для металлургических, так и для электроосажденных [39, 46] сплавов. В сплавах, содержащих 0—15 % Fe, концентрация серы около 0,02 %.

При содержании железа в сплаве ≈ 15 % происходит переход от твердого раствора на основе β-Co к твердому раствору на основе α-Fe. При этой концентрации железа указанный переход отмечен и для металлургических сплавов. Для сплавов, осажденных из сернокислых [39, 46] и сульфаминовокислых [72] электролитов, этот переход установлен при более высоком содержании железа; при этом выявлена двухфазная система α-Fe + β-Co [39].

В сплавах с 15—30 % Fe обнаружен твердый раствор β-Co на основе α-Fe; концентрация β-Co в системе уменьшается с увеличением содержания Fe. Со структурными изменениями в этой области связаны и изменения свойств сплавов. Напряжения σ в покрытии уменьшаются до постоянной величины; твердость HV резко увеличивается до постоянной величины; σ_b и δ возрастают;

ρ имеет постоянную величину (для металлургических сплавов в этой области наблюдается максимальное значение ρ); содержание серы в переходной области возрастает от 0,02 до 0,25 %. Следует отметить, что образцы сплавов с 10—20 % Fe, отделенных от основы, гибкие, пластичные, а образцы сплавов с большей концентрацией железа хрупкие. На образцах для испытаний были трещины, поэтому определить σ_b , δ и ρ не удалось.

Для сплавов с 30—80 % Fe с увеличением содержания Fe возрастает период решетки фазы α-Fe как для металлургических (штриховая линия), так и для электроосажденных сплавов (штрихпунктирная линия); у металлургических сплавов формируется сверхструктура FeCo (сплошная линия); содержание серы в этой области составляет 0,20—0,25 %. Поскольку в области рассматриваемых концентраций железа не происходит существенных структурных изменений, напряжения σ в покрытии и твердость HV не изменяются; зависимость ρ от состава осадка для металлургических сплавов (штриховая линия) имеет пологий минимум. Повышенная твердость сплавов, состоящих из твердого раствора Co на основе α-Fe, по сравнению с твердым раствором Fe в β-Co обусловлена искажением решетки фазы α-Fe твердого раствора и включением значительного количества серы в осадок.

При концентрации Fe в сплаве 80—100 % обнаружен небольшой максимум HV; по-видимому, это можно связать с присутствием, наряду с фазой α-Fe, фазы γ-Fe, причем увеличение количества γ-Fe ведет к уменьшению HV.

Различие физико-механических свойств электроосажденных и металлургических сплавов Co—Fe связано с образованием метастабильной структуры и включением в осадок серы, гидроокисных соединений железа и кобальта.

Металлографическими исследованиями шлифов поперечного среза выявлено, что кобальт и сплав Co—Fe (20 % Fe) имеют крупнокристаллическую структуру; сплав Co—Fe (80 % Fe) и железо имеют слоистую структуру. На поверхности кобальта и железа выявлены крупные кристаллиты. Все исследованные осадки не имели текстуры.

Таким образом, показано, что изменения свойств сплавов Co—Fe соответствуют структурным превращениям. Сплавы с содержанием железа 10—20 % можно рекомендовать для наращивания толстых слоев металла в гальванопластике.

5.4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ—МАРГАНЕЦ, НИКЕЛЬ—КОБАЛЬТ—МАРГАНЕЦ

В последние годы появился интерес к сплавам Ni—Mn—S, в которых марганец является компонентом, устраняющим отрицательное влияние серы, соосаждающейся при ведении процесса в сульфатных электролитах. Сплав Ni—Mn применяют в галь-

Таблица 120

Состав сульфаминовокислых электролитов для получения сплавов Ni—Mn

Номер электролита	Компонент	Концентрация компонента, г/л	Параметры электроосаждения
1	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ (металл) Mn(NH ₂ SO ₃) ₂ (металл) Кислота борная Добавка смачивающая	88 17—64 30 375 *	pH = 3,5; <i>t</i> _о = 60 °C; <i>i</i> _к = 3,7 ... 5,0 А/дм ² ; анод — никель деполяризованный
2	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ NiCl ₂ MnSO ₄ Кислота борная Сахарин	280 5 13 33 0,25	pH = 4,0; <i>t</i> _о = 60 °C; <i>i</i> _к = 4,3 А/дм ²
3	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ NiCl ₂ MnSO ₄ Кислота борная Сахарин	560 8 14 33 0,25	
4	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ NiCl ₂ MnSO ₄ Сахарин	600 10 2—20 0—0,25	

* мг/л.

ванопластике. В табл. 120 приведены составы электролитов для осаждения сплавов Ni—Mn.

Влияние концентрации соли марганца изучали в электролите 1. При изменении концентрации сульфаминовокислого марганца от 17 до 64 г/л содержание Mn в покрытии увеличивается от 0,25 до 1,15 %, напряжения σ в покрытии возрастают, твердость НРС повышается от 0,2 до 0,51 ГПа. При этом в гладких, ровных покрытиях появляются трещины, покрытия становятся хрупкими. Влияние концентрации соли марганца на состав и свойства сплава исследовано в электролитах 2 [81] и 4; результаты (табл. 121, 122) показывают, что содержание Mn в сплаве возрастает при увеличении концентрации соли марганца в электролите и плотности тока *i*_к.

С увеличением концентрации Mn(NH₂SO₃)₂ (при *i*_к = 4,3 А/дм²) от 0 до 20 г/л σ возрастают от 0,00042 до 0,240 ГПа, а при изменении концентрации сахараина от 0 до 1 г/л и концентрации Mn(NH₂SO₃)₂ 20 г/л — уменьшаются от 0,24 до 0,10 ГПа. При увеличении содержания сахараина более 0,25 г/л σ уменьшаются

Таблица 121

Содержание серы и марганца в сплаве при различных плотности тока *i*_к и концентрации сульфаминовокислого марганца *c*_{с. м} в электролите 2 (см. табл. 120)

<i>c</i> _{с. м} , г/л	<i>i</i> _к , А/дм ²	<i>c</i> _S , %	<i>c</i> _{Mn} , %
5	5,4	0,024	0,04
5	10,8	0,025	0,12
5	12,9	0,027	0,18
20	7,5	0,032	0,23
0	10,8	0,032	<0,01

Таблица 122

Содержание марганца *c*_{Mn} в покрытии при различной концентрации сернокислого марганца *c*_{с. м} в электролите 4 (см. табл. 120)

<i>c</i> _{с. м} , г/л	<i>i</i> _к , А/дм ²	<i>c</i> _{Mn} , %	<i>c</i> _{с. м} , г/л	<i>i</i> _к , А/дм ²	<i>c</i> _{Mn} , %
Без сахараина			0,25 г/л сахараина		
0		<0,020	5		<0,050
2		0,058	10	3,4	0,036
4		0,053	20		0,080
6	3,4	0,120	20	6,5	0,150
10		—	20	2,2	0,020
20		—			

незначительно. Марганец включается в покрытие со значительной деполяризацией [81].

С повышением *t*_о от 32 до 71 °C содержание Mn в покрытии уменьшается от 0,45 до 0,025 %, а твердость — от 0,43 до 0,29 ГПа.

При уменьшении pH от 5 до 1 содержание Mn падает с 0,56 до 0,49 %, а HV — с 4,1 до 3,7 ГПа. Покрытия Ni—Mn, полученные при pH = 1, подвержены питтингу.

Влияние плотности тока *i*_к на состав покрытий отражают данные табл. 123.

При увеличении *i*_к содержание марганца в покрытии возрастает; содержание серы при этом также несколько возрастает в сернокислом и высококонцентрированном сульфаминовокислом электролитах и уменьшается в сульфаминовокислом электролите низкой концентрации.

Таблица 123

Содержание Mn и S в покрытии Ni—Mn—S при различной *i*_к

<i>i</i> _к , А/дм ²	Содержание, %, элемента в покрытии, получаемом из электролита					
	сернокислого ¹		низкоконцентрированного сульфаминовокислого (№ 2 — см. табл. 120)		высококонцентрированного сульфаминовокислого (№ 3 — см. табл. 120)	
	Mn	S	Mn	S	Mn	S
4,3	0,03	0,024	0,02	0,040	0,03	0,018
6,5	0,05	0,030	0,06	0,037	0,06	0,022
8,6	0,16	0,033	0,10	0,040	0,010	0,023
10,8	0,20	0,034	0,12	0,033	0,011	0,023
12,9	0,22	0,035	0,18	0,031	0,017	0,026

¹ Состав (г/л): никель сернокислый 285, никель хлористый 26, марганец сернокислый 15, кислота борная 38, сахараин 0,25 (pH = 4,0; *t*_о = 60 °C).

Таблица 124

Свойства покрытий при различной i_K

i_K , А/дм ²	Значения, ГПа, HV и σ покрытий, полученных в электролите					
	сернокислом		низкоконцентрированном сульфаминовокислом		высококонцентрированном сульфаминовокислом	
	HV	σ	HV	σ	HV	σ
4,3	2,40	—0,043	2,95	—0,095	3,98	—0,086
6,5	2,74	—0,063	3,33	—0,098	4,05	—0,080
8,6	4,08	—0,059	3,78	—0,100	4,05	—0,091
10,8	4,18	—0,056	4,20	—0,094	4,10	—0,062
12,9	4,37	—0,053	4,20	+0,017	4,43	+0,036

В табл. 124 показано изменение твердости HV и напряжений σ в покрытии в зависимости от i_K .

Свойства покрытий зависят от содержания в них марганца как в исходном состоянии, так и после термообработки. В работе [81] исследована зависимость HV и n (число перегибов) от содержания марганца (табл. 125).

С увеличением содержания Mn улучшаются пластические свойства сплава. Пластичность и твердость резко падают после нагревания до 400 °С. Соосаждение 0,0225 % Mn (и более) предотвращает высокотемпературный эффект ломкости, вызываемый осаждением серы [60] (табл. 126).

Сплав никеля, содержащий 0,1 % Mn и 0,02 % S, до отжига имел мелкокристаллическую структуру; после отжига при температуре 450 °С в течение 6 ч структура становилась крупнокристаллической без трещин. После отжига сплава с 0,01 % Mn и 0,01 % S появлялись трещины. Полагают [81], что необходимо соотношение содержаний Mn и S 5 : 1 (отжиг при температуре 500 °С) и 1 : 1 (отжиг при температуре 200 °С). Металлографическими исследованиями обнаружена фаза между кристаллитами. Рентгеновским микроанализом выявлено наличие S и Mn, а также фаз марганца с серой и никеля с серой [81]. Сплав с 0,8 % Mn по коррозионной стойкости превосходит никель в 1,5 раза, а по пористости — в 2,2 раза.

Для наращивания сплавов Ni—Mn автором с сотрудниками применен сульфаминовокислый электролит следующего состава (г/л): никель сульфаминовокислый 450, марганец сернокислый 10 (1—30), никель хлористый 15, кислота борная 40; параметры режима осаждения: pH — 3,5 (2—4,04); t_0 = 60 °С (20—80); i_K — 5 А/дм² (1—20). В скобках указаны пределы изменения концентрации компонентов и параметров при неизменности остальных параметров осаждения. Толщина покрытия $\approx$ 100 мкм.

Результаты исследований приведены на рис. 96.

Таблица 125

Значения HV и n при различных содержаниях марганца в покрытии и температуре отжига

Электролит	c_{Mn} , %	Исходное состояние		200 °С		300 °С		400 °С		500 °С	
		HV, ГПа	n	HV, ГПа	n	HV, ГПа	n	HV, ГПа	n	HV, ГПа	n
Сернокислый	0,02	2,87	8	3,03 (2,88)	7 (6)	2,83 (2,14)	8 (5)	1,65 (1,29)	<1 (<1)	1,27 (1,43)	<1 (<1)
	0,10	4,05	4	4,28 (4,45)	2 (3)	2,05 (1,78)	3 (3)	1,86 (1,68)	<1 (<1)	1,78 (1,78)	1 (1)
	0,20	4,05	3	4,54 (4,45)	3 (3)	2,45 (1,56)	3 (3)	1,59 (1,38)	2 (3)	1,45 (1,50)	3 (4)
	0,27	4,20	3	4,45 (4,63)	2 (2)	3,68 (1,53)	2 (7)	1,68 (1,43)	6 (6)	1,29 (1,40)	9 (9)
Сульфамно- вокислый низкоконцен- трированный	0,04	3,38	5	3,38 (3,33)	4 (5)	2,10 (1,65)	5 (3)	1,53 (1,45)	<1 (<1)	1,43 (1,43)	<1 (<1)
	0,12	3,40	4	4,28 (4,20)	3 (3)	1,75 (1,65)	4 (4)	1,68 (1,75)	2 (3)	1,75 (1,65)	3 (4)
	0,18	4,28	3	4,83 (4,83)	2 (2)	1,65 (1,72)	3 (4)	1,50 (1,82)	3 (4)	1,59 (1,65)	8 (9)
	0,23	4,45	3	4,93 (4,93)	3 (2)	3,78 (1,31)	3 (5)	1,48 (1,56)	5 (5)	1,48 (1,31)	9 (11)
	<0,01	4,45	2	4,83 (3,20)	1	2,39 (2,51)	1	1,65 (1,59)	<1	1,40 (1,59)	<1
Примечание. Нагревание образцов в атмосфере аргона в течение 4 ч (цифры без скобок) и 22 ч (цифры в скобках).											

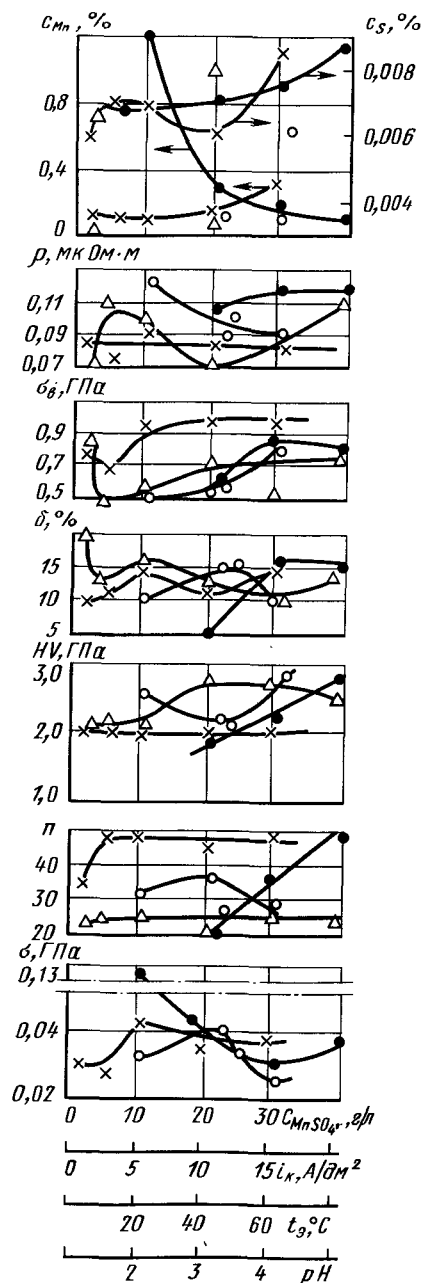


Рис. 96. Зависимость свойств сплава Ni—Mn от концентрации в электролите сульфата марганца c_{MnSO_4} (точки—крестики), i_K (точки—треугольники), t_3 (темные кружки), pH (светлые кружки)

При изменении концентрации c_{MnSO_4} , сернокислого марганца, t_3 и pH содержание серы c_S изменяется в пределах 0,006—0,0085 %. Обнаружено некоторое увеличение c_S при росте t_3 и c_{MnSO_4} .

Наиболее существенно содержание марганца в сплаве зависит от концентрации его соли и t_3 . Наибольшее содержание марганца (1,2 %) соответствует $t_3 = 20^\circ\text{C}$. При изменении других параметров процесса содержание марганца в сплавах колеблется в пределах 0,1—0,3 %. При $t_3 = 20 \dots 40^\circ\text{C}$ осаждаются сплавы с повышенным содержанием Mn; по-видимому, помимо включения его в решетку никеля, происходит адсорбция ионов марганца по границам зерен.

Не выявлена четкая зависимость ρ от параметров электролиза. По мере увеличения этих параметров предел прочности σ_B сплавов Ni—Mn возрастает до 0,7—1,0 ГПа (для никеля $\sigma_B \approx 0,6$ ГПа). Относительное удлинение $\delta = 10 \dots 15$ %; твердость $HV = 2,0 \dots 2,7$ ГПа. Деформация определяется числом перегибов $n = 20 \dots 50$ (для никеля $n = 150 \dots 200$).

Осадки Ni—Mn, полученные в различных условиях, подвергались растяжению ($\sigma =$

$= 0,025 \dots 0,045$ ГПа). Для сплавов, полученных при $t_3 = 20^\circ\text{C}$, $\sigma \approx 0,125$ ГПа. В процессе наращивания осадки отделялись от основы, шелушились, были хрупкими.

Таблица 126

Свойства сплавов с различным содержанием марганца после отжига при разн. продолжительности хранения τ (содержание серы в сплаве 0,005—0,010 %)

$c_{Mn}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	Свойства											
		после осаждения и кратковременного отжига				после отжига ($\tau = 1$ день)				после отжига ($\tau = 7$ дней)			
		$\sigma_B, \text{ГПа}$	$\sigma_T, \text{ГПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$\sigma_B, \text{ГПа}$	$\sigma_T, \text{ГПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$\sigma_B, \text{ГПа}$	$\sigma_T, \text{ГПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
0	22	0,79	0,66	21,1	76,7	0,50	0,28	33,7	88,1	0,53	0,29	41,1	88,4
	538	0,28	0,24	22,0	29,6	0,17	0,14	17,1	23,8	0,18	0,16	19,3	25,6
0,023	22	0,85	0,71	15,0	65,0	0,44	0,22	39,3	94,1	0,44	0,21	49,8	92,1
	538	0,22	0,16	3,90	82,9	0,17	0,12	32,0	43,4	0,16	0,11	35,5	40,1
0,142	22	0,77	0,52	12,0	47,8	0,64	0,50	21,4	92,4	0,61	0,44	24,8	91,1
	538	0,24	0,17	22,0	47,6	0,24	0,20	26,1	37,8	0,24	0,22	34,6	47,3

Таким образом, сплавы с 0,1—0,2 % Mn имеют большие ρ , σ_B , HV и меньшие δ и n , чем никель; напряжения σ , возникающие в покрытии, не различаются.

Для электроосаждения толстых Ni—Co—Mn осадков ($h < 1$ мм) рекомендуют следующий состав электролита [9] (г/л): сульфаминовокислый никель (металл) 79—81, сульфаминовокислый кобальт (металл) 9—10, сульфаминовокислый марганец (металл) 18—20, кислота борная 35, натрия лаурилсульфат 0,5—1,0, никель хлористый 2—4. Параметры режима осаждения: $t_3 = 60 \dots 62^\circ\text{C}$; $i_K = 5$ А/дм²; pH = 3,5; VT = 92 %.

Полученные сплавы содержали ≈ 86 % Ni, $\approx 12,8$ % Co и 1,2 % Mn и имели следующие свойства: HRC = 49 ... 50; $\sigma_B \approx 1,53 \dots 1,60$ ГПа; $\delta \approx 1$ %; скорость окисления при температуре 400 и 600 °C составляла соответственно 0,0451 и 12,392 г/(м²·ч). Поскольку сплав получен из сульфаминовокислого электролита, в нем содержится сера, которая во многом определяет его структуру и свойства сплава.

5.5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР, БОР, КРЕМНИЙ И ВОЛЬФРАМ

Для электроосаждения сплавов Ni—P известны электролиты, в которые в качестве источника фосфора вводят гипофосфит или фосфит натрия. Составы электролитов и параметры режима приведены в табл. 127, 128.

Некоторые свойства электролитических осадков Ni—P приведены в табл. 129.

Сплавы с содержанием фосфора до 5 % имеют кристаллическую структуру и представляют собой твердые растворы замеще-

Состаа электролитов для осаждения сплавов Ni—P

Таблица 127

Компонент	Содержание компонента в электролите			
	1 [58] (г/л)	2 [5] (г/л)	3 [38] (моль/л)	4 [43] (г/л)
NiSO ₄ ·7H ₂ O	175	200	0,64	350
NiCl ₂ ·6H ₂ O	50	—	—	30
H ₃ PO ₄	50	—	0,51	—
H ₃ PO ₃	1,3	—	—	—
NaCl	—	20	0,34	—
H ₃ BO ₃	—	20	0,32	30
NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O	—	1—150	0,05—0,5	0—40
H ₂ SO ₄	—	—	До pH=1,4	—

Параметры режима осаждения сплавов Ni—P

Таблица 128

Параметр	Значения параметра для электролита (см. табл. 127)			
	1	2	3	4
<i>t</i> _о	75—95	20—70	30—80	20—75
pH	0,5—1	—	1—2	1—5
<i>i</i> _н , А/дм ²	5—40	0,5—6	1—60	1—10
<i>c</i> _р , %	2—3	7—16	7—21	6—12
BT, %	65	70—90	20—120	20—95

Свойства сплавов Ni—P

Таблица 129

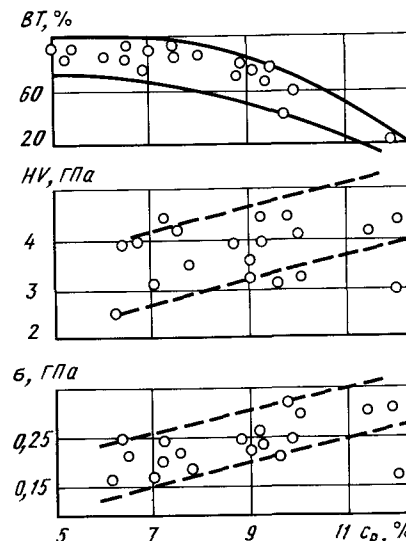
<i>c</i> _р , %	HV, ГПа, при температуре, °C			σ , ГПа	ρ , мОм·м	<i>d</i> , г/см ³
	20	400	800			
3—5	6,0	8,5	2,4	—	0,30	8,92
5—10	6,3	9,0	4,5	0,15	0,75	8,75
10—15	7,5	9,0	7,5	0,30	1,17	7,92

Состав электролитов для осаждения сплавов Co—P

Таблица 130

Компонент	Содержание, г/л, компонента в электролите	
	1	2
CoCl ₂ ·6H ₂ O	100—200	—
(NH ₄)H ₂ PO ₃ ·H ₂ O	10—25	0—16
NH ₄ Cl	—	100
CoSO ₄	—	100

Рис. 97. Зависимость свойств сплавов Ni—P от содержания фосфора



ния фосфора в никеле; при содержании фосфора больше 7 % сплавы имеют аморфную структуру. В результате термообработки при температуре около 300 °C выделяется фаза Ni₃P.

На рис. 97 приведена зависимость σ , HV и BT от содержания фосфора в покрытиях, полученных из электролита 4 (см. табл. 127). С увеличением содержания фосфора в сплаве σ и HV возрастают. Разброс данных можно объяснить специфическим влиянием на структуру и свойства сплава, например, i_n , pH и t_o . Выход по току уменьшается вследствие ускорения восстановления водорода при одновременном осаждении фосфора.

В табл. 130 приведены составы электролитов для осаждения сплавов Co—P [5, 58].

Осадки с содержанием кобальта более 10 % — аморфные. В результате термообработки при температуре 300—350 °C выделяется фаза Co₂P. Параметры осаждения в электролите 1 — $t_o = 20$ °C, pH = 1,5, $i_n = 1,5$ А/дм², $c_p = 2 \dots 10$ %; в электролите 2 — $t_o = 20 \dots 80$ °C, pH = 3,2 ... 6,4, $i_n = 0,5 \dots 8,0$ А/дм², $c_p \approx 2,5$ %.

Некоторые свойства покрытий Co—P даны в табл. 131.

Процессы электролитического осаждения сплавов Me—В подробно описаны в работах [19, 44].

В табл. 132, 133 приведены составы электролитов для получения сплавов Ni—В параметры осаждения и некоторые свойства получаемых сплавов. Электролит 1 предложен В. В. Ковалевым.

На рис. 98 приведены зависимости BT, HV и σ от содержания бора в сплаве (электролит 2 — см. табл. 132). Выход по току BT и напряжени σ в покрытии имеют тенденцию к уменьшению, твердость HV растет. Для электролита 2 характерны осадки, в которых весь бор содержится в виде твердого раствора внедрения в никеле.

При использовании электролита 4 (см. табл. 132) не все молекулы карборана подвергаются деструкции до элементарного бора, часть из них адсорбируется по границам зерен. Особенностью электролита 4 является то, что это кислый электролит и источник бора (карборан) устойчив в кислых и щелочных средах [44].

Таблица 131

Свойства сплавов Co—P

ср. %	H_c , кА/м	B_r , Тл	$B_r/(B_m-H)$	σ_B , ГПа	δ , %	HV , ГПа	ρ , мкОм·м	σ , ГПа
1,0—1,3 5—10	16—56 0,08	1,0 0,3	0,5—0,8 0,4	0,91 —	7 —	3,8 7,0	0,28 —	0,25 —

Таблица 132

Состав электролитов для осаждения сплавов Ni—B

Компонент	Содержание, г/л, компонента в электролите			
	1	2	3	4
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	80	—	—	—
$Ni(NO_3)_2$	15	—	—	—
$Ni(NH_4SO_3)_2 \cdot 4H_2O$	—	50—200	100	50—400
NH_4Cl	30	50	10	—
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	10	—
$KHSO_3$	3	—	—	20
Натрия цитрат	60	100—200	—	—
H_3BO_3	—	—	—	25
Этилендиамин (50 %-ный)	—	100	50	—
Триэтанолламин	35	—	—	—
Ангидрид меркаптофталевый	0,4	—	—	—
Натрия борогидрид	0,4	—	—	—
Калия борогидрид	—	0,5—2	—	—
$Ti_2(SO_4)_3$	—	—	0,5	—
Трилон Б	35	—	—	—
Триэтиламинборан $(C_2H_5)_3NBH_3$	—	—	1,0	—
Триметилаллилдикарбонддекаборат (карборан) $C_{10}B_{12}H_{12}[NH(CH_3)_3]$	—	—	—	0,25—4

Таблица 133

Параметры осаждения и некоторые свойства сплавов Ni—B

Параметр, свойство	Значения для электролита (см. табл. 132)			
	1	2	3	4
pH	10,5—14	10—13	9	2—5
t_3 , °C	20—70	25—45	20—25	20—80
i_k , А/дм²	3—10	0,5—2	0,5—3	1—8
BT, %	—	70—80	82—95	85—97
σ_B , %	—	3,5—6,0	5,1—8,7	3,5—6,0
HV , ГПа	4,5—8,7	5,0—8,5	3,5—4,8	3,5—6,0
σ , ГПа	(−0,068) — (+0,19)	0,075—0,14	0,06—0,089	0,12—0,20

На рис. 99 даны зависимости BT, HV, σ , H_c и ρ от содержания бора в осадках, полученных из электролита 4. С ростом содержания бора BT слабо уменьшается, HV, σ и ρ увеличиваются, H_c уменьшается. Это свидетельствует о том, что образуются твердые растворы внедрения бора в решетку никеля (что подтверждают результаты рентгеновского анализа). Структура, наблюдаемая по шлифам поперечного среза покрытий, с увеличением содержания бора переходит от слоисто-столбчатой к слоистой.

В результате термообработки сплава происходят структурно-фазовые превращения с распадом твердого раствора, выделением водорода при температуре 100—200 °C, образованием фазы Ni_3B при температуре 300—400 °C (рис. 100) и последующей рекристаллизацией. Свойства сплавов (рис. 101—103) изменяются в соответствии со структурно-фазовым превращением, протекающим по механизму дисперсионного

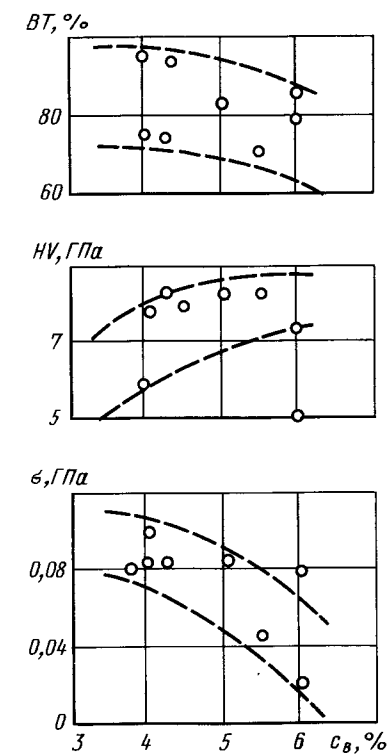


Рис. 98. Зависимость свойств сплава Ni—B, полученного из электролита 2 (см. табл. 132), от содержания бора

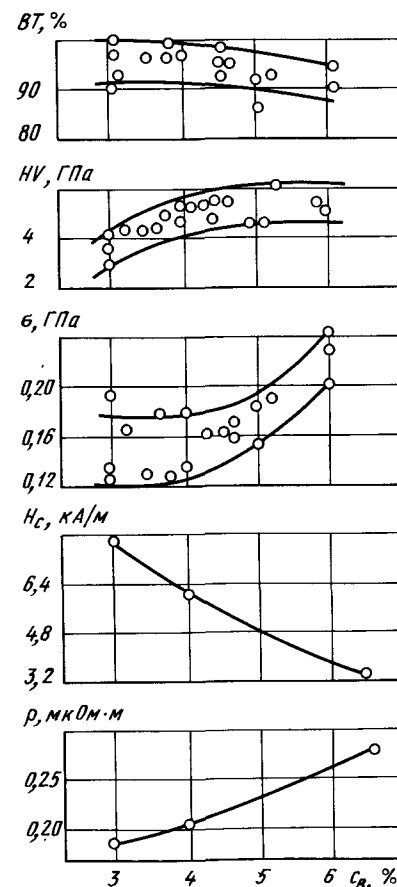


Рис. 99. Зависимость свойств сплава Ni—B, полученного из электролита 4 (см. табл. 132), от содержания бора

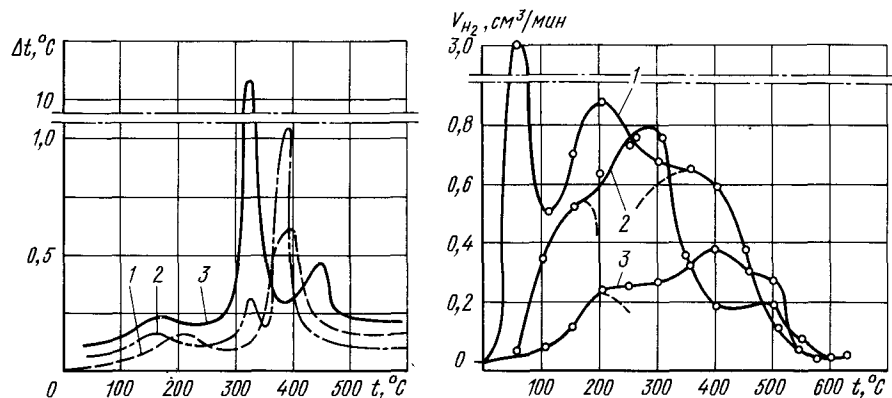


Рис. 100. Дифференциальные термограммы сплава Ni—В, полученного из электролита 4 (см. табл. 132), с различным содержанием бора c_B :
1 — $c_B = 2,5\%$; 2 — $c_B = 4\%$; 3 — $c_B = 6,5\%$

Рис. 101. Зависимость объема водорода (на 100 г осадка), выделившегося из сплава Ni—В, от температуры отжига при различной c_B :
1 — $c_B = 0$; 2 — $c_B = 4\%$; 3 — $c_B = 8\%$

термообработки слоистость полностью не исчезает, т. е. целиком адсорбированные молекулы карборана термической деструкции полностью не подвергаются.

Осадки Ni—В с $\approx 3\%$ В, полученные из электролита с карбораном, имеют следующие свойства: объем водорода 15 см^3 на 100 г осадка; потери массы при граничном трении $0,5 \text{ мг/ч}$ (в 2 раза меньше, чем для стали 40Х); коэффициент трения на воздухе $0,09\text{—}0,095$, в вакууме $0,13\text{—}0,4$; коррозионная стойкость выше, чем у чистого никеля.

Для осаждения сплавов Co—В применяли электролиты, составы которых приведены в табл. 134. Параметры режима осаждения и некоторые свойства получаемых сплавов указаны в табл. 135.

Сплавы Co—В в исходном состоянии представляют собой твердые растворы внедрения бора в решетку $\alpha\text{-Co}$ (ГПУ) и $\beta\text{-Co}$ (ГЦК). Бор в большом количестве внедряется в решетку $\alpha\text{-Co}$; текстура фазы $\alpha\text{-Co}$ в направлении $[001]$. Структура поперечного среза осадков по мере увеличения содержания бора изменяется от столбчатой до слоистой.

На рис. 104 и 105 даны зависимости ВТ, НВ, σ и H_c от содержания бора в сплаве. Изменение свойств связано с ростом содержания бора в твердом растворе и упрочнением последнего. Изменений ВТ при осаждении сплава Ni—В в присутствии $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ не происходит. Выход по току ВТ при осаждении сплавов из раствора с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ изменяется по сложной закономер-

ности, проходя через максимум при содержании в сплаве бора $c_B = 6 \dots 7\%$; при получении сплава с меньшим содержанием бора ВТ может достигать 50% .

В процессе термообработки в сплавах Co—В протекают структурно-фазовые превращения, приводящие к изменению свойств покрытий. Структурно-фазовые превращения связаны с распадом твердого раствора, выделением водорода, образованием фазы Co_3B (при температуре $470\text{—}520^\circ\text{C}$), модификационным переходом $\alpha\text{-Co} \rightarrow \beta\text{-Co}$ (при температуре $670\text{—}680^\circ\text{C}$) и рекристаллизацией. В соответствии со структурно-фазовыми превращениями изменяются твердость и магнитные характеристики покрытий Co—В (рис. 106, 107).

Сплавы никель—кремний, кобальт—кремний и медь—кремний получают из сульфаминовокислых и сернокислых электролитов, содержащих кремнийорганические соединения: γ -аминопропилтриэтоксисилан (крелан) и гексаметилдисилазан (крезан).

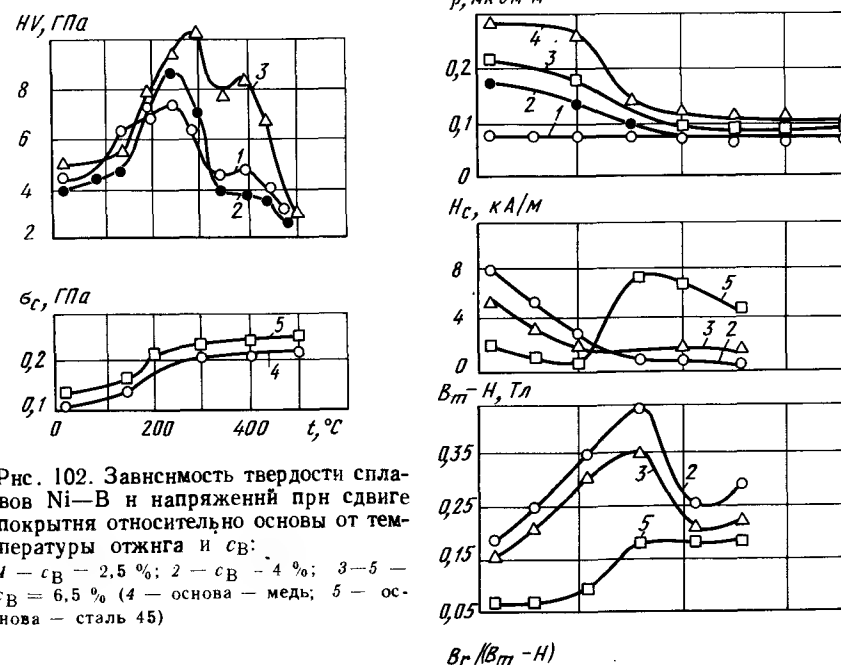
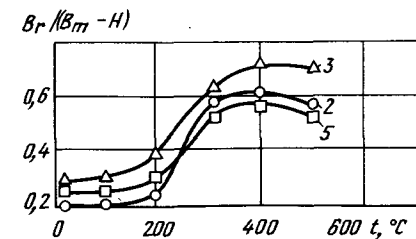


Рис. 102. Зависимость твердости сплавов Ni—В и напряжений при сдвиге покрытия относительно основы от температуры отжига и c_B :
1 — $c_B = 2,5\%$; 2 — $c_B = 4\%$; 3—5 — $c_B = 6,5\%$ (4 — основа — медь; 5 — основа — сталь 45)

Рис. 103. Зависимость удельного электрического сопротивления и магнитных характеристик покрытия от температуры отжига в течение 1 ч:
1 — для никеля; 2—5 — для сплава Ni—В с различным содержанием бора c_B (2 — $c_B = 2,5\%$; 3 — $c_B = 4\%$; 4 — $c_B = 6,5\%$; 5 — $c_B = 8\%$)



Компонент	Содержание, г/л, компонента в электролите		
	1	2 *	3 **
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50—200	—	—
$\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	50—150	60—180
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	20	15—20
Гликокол	40—100	—	—
H_3BO_3	25	25	25—30
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$	1—5 ***	—	—
$\text{B}_{12}\text{H}_{12}[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2$	—	0,5—5	—
$\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_3$	—	—	1—3

* А. с. № 521359 (СССР).
 ** А. с. № 527488 (СССР).
 *** мл/л.

В табл. 136, 137 приведены составы электролитов (12, 27) [А. с. № 785380 (СССР)], параметры осаждения и концентрация кремния в полученных сплавах.

Осадки сплава Ni—Si менялись от матовых до блестящих. Сплав Ni—Si — твердый раствор

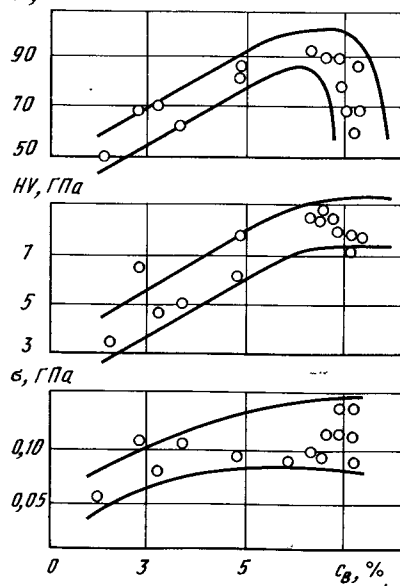


Рис. 104. Зависимость свойств сплава Co—B, полученного из электролита 1 (см. табл. 134), от содержания бора

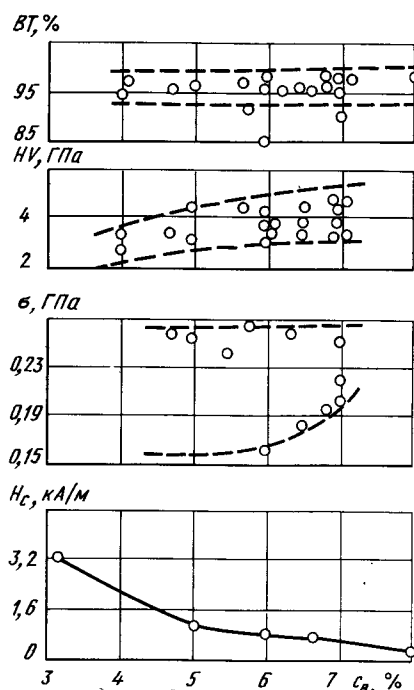


Рис. 105. Зависимость свойств сплава Co—B, полученного из электролита 2 (см. табл. 134), от содержания бора

Параметры осаждения и некоторые свойства сплавов Co—B

Параметр, свойство	Значения параметра и свойств сплавов для электролита (см. табл. 134)		
	1	2	3
pH	4,6—6,0	2—5	2,0—3,8
$t_a, ^\circ\text{C}$	20—25	25—70	20—60
$i_R, \text{А/дм}^2$	3—10	1—8	8—15
BT, %	50—91	85—97	—
$c_B, \%$	2,7—7,2	4—7	3,5—7,0
HV, ГПа	3,2—8,5	2,2—5,0	4,0—5,0
$\sigma, \text{ГПа}$	0,06—0,15	0,15—0,25	0,06—0,12
$H_c, \text{А/м}$	—	440—3200	640—4000
$B_m - H, \text{Тл}$	—	0,55—1,60	0,08—0,175
$B_r / (B_m - H)$	—	0,15—0,62	0,55—0,70
$d, \text{г/см}^3$	—	—	7,7—8,3
Коэффициент трения на воздухе (в вакууме)	—	—	0,07—0,11 (0,09—0,95)

Таблица 136

Состав электролитов для получения сплавов с кремнием

Компонент	Содержание, г/л, компонента в электролите					
	1	2	3	4	5	6
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300	300	—	—	—	—
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	200	—	—	—
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	250—400	—	—
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	200—250	200—250
NaCl	40	40	40	20	—	—
H_3BO_3	30	30	30	40	—	—
H_2SO_4	—	—	—	—	50	50
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	0,4—200 *	—	0,4—200 *	2—21 *	2—210 *	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	0,8—80 *	—	—	—	4—18 *

* ммоль/л.

вычитания кремния в никеле; текстура [111], степень совершенства которой снижается с увеличением содержания кремния в никеле. Пористость по сравнению с пористостью чистого никеля в 10 раз меньше. Как показало исследование начальных стадий роста покрытий, сплошной слой осадка на поверхности основы формируется в присутствии ПАВ примерно в 4 раза быстрее, и беспористое покрытие образуется при толщине в 4 раза меньшей, чем при наращивании чистого никеля.

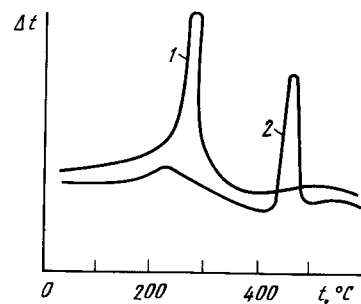


Рис. 106. Дифференциальные термограммы сплавов Co—В с различным содержанием бора c_B :
1 — $c_B = 3,2\%$; 2 — $c_B = 5,0\%$

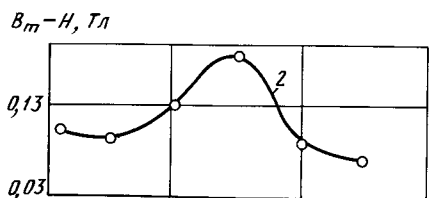
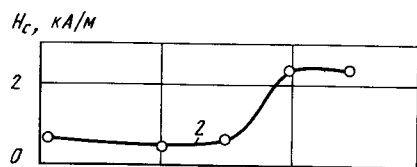
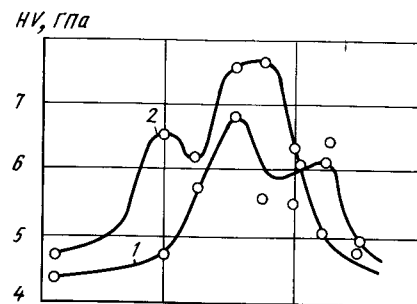


Рис. 107. Зависимость свойств сплава Co—В от температуры отжига и содержания бора c_B :
1 — $c_B = 3,2\%$; 2 — $c_B = 5,0\%$

Таблица 137

Параметры осаждения сплавов с кремнием и концентрация кремния

Параметр: c_{Si}	Значения параметра осаждения и c_{Si} для электролита					
	1	2	3	4	5	6
pH	2—6,5	2—6,5	1,5—4	—	0,6—1,1	0,6—1,1
$t_a, ^\circ\text{C}$	20—80	20—80	20—80	40	20	20
$i_k, \text{А/дм}^2$	1—10	1—10	1—3	2—4	1—5	1—5
$c_{Si}^*, \%$	0,8 (10—15)	0,9 (10—25)	—	1,5 (5—10)	1,2 (10—15)	0,6 (10—15)

* С увеличением концентрации добавки содержание кремния в сплаве возрастает, достигает максимума, а затем снова уменьшается. В скобках указана концентрация (ммоль/л) кремний органического соединения, обеспечивающая максимальное количество кремния в сплаве.

На рис. 108 даны зависимости размера блоков D_0 и некоторых свойств от содержания кремния в сплаве. Изменение структуры и свойств происходит по одинаковым закономерностям. Твердость сплава, по сравнению с твердостью никеля, возрастает в 2—4 раза. При осаждении сплавов Ni—Si ВТ может быть близок к 100 %.

Предполагают, что сплавы Co—Si представляют собой твердый раствор кремния в α -Co (ГПУ) или β -Co (ГЦК); получены осадки и с той, и с другой структурой. Выход по току достигает 99,8 % (при осаждении чистого кобальта 92—95 %); РС составляет 25—30 % (для кобальта 17 %). Питтинг на поверхности осадков отсутствует.

С увеличением содержания в сплаве кремния HV и σ возрастают из-за упрочнения твердого раствора (рис. 109).

Сплавы Cu—Si представляют собой твердые растворы кремния в меди; ВТ = 100 %. Обнаружены текстуры [110] и [112], степень совершенства которых в зависимости от условий получения сплава изменяется от 20 до 90 %. Размер зерна изменяется от 10 до 50 нм. На рис. 110 дана зависимость твердости от содержания кремния в сплаве (твердость сплава в 3—4 раза превышает твердость меди без кремния).

Сплавы Ni—W обладают значительными твердостью и коррозионной стойкостью при высоких температурах. Сплавы Ni—W осаждают из кислых и щелочных электролитов. Параметры осаждения и концентрация вольфрама в полученных сплавах приведены в табл. 138, 139 [58, 74, 78]. Свойства сплавов Ni—W даны в табл. 140. Сплав Ni—W представляет собой

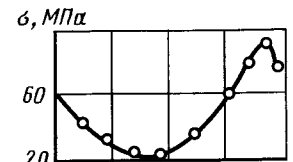
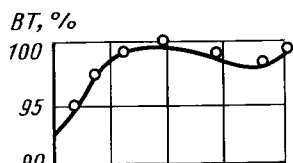
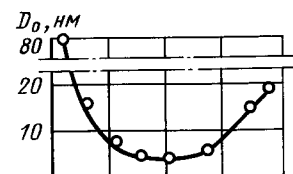


Рис. 108. Зависимость свойств сплавов Ni—Si от содержания кремния

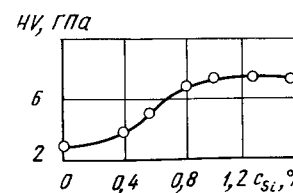
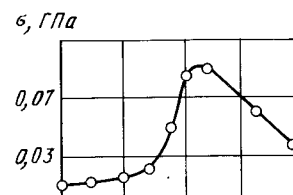


Рис. 109. Зависимость HV и σ сплавов Co—Si от содержания кремния

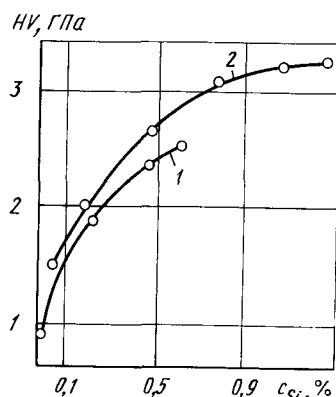


Рис. 110. Зависимость твердости сплавов Cu—Si, полученных из электролитов 5 и 6 — см. табл. 136 (кривые соответственно 1 и 2), от содержания кремния

твёрдый раствор (ГЦК) вольфрама в никеле. Двухфазная система выявлена после отжига при температуре 600°С; увеличение твердости после отжига связывают с образованием второй фазы.

Для осаждения сплава Co—W известны кислые и щелочные электролиты (табл. 141, 142) [58]. В табл. 143 приведены свойства сплавов Co—W.

Осадки сплавов Co—W представляют собой твёрдый раствор вольфрама в кобальте; выявлена фаза Co_3W . Для сплавов характерна ГПУ решетка, если в них содержится не более 35 % W; обнаружены текстуры $[10\bar{1}0]$ и $[10\bar{1}1]$.

Таблица 138

Состав электролитов для осаждения сплавов Ni—W

Компонент	Содержание компонента в электролите		
	1 (моль/л)	2 (г/л)	3 (г/л)
NiSO ₄	0,2	90—100	20
Na ₂ WO ₄	0,37	200	50
NH ₄ Cl	1,0	—	—
Натрия цитрат	0,3—0,6	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	37,5	—
Кислота винная C ₄ H ₆ O ₆	—	105	—
Кислота лимонная C ₆ H ₈ O ₇	—	—	66
NH ₄ OH (25 %-ный)	—	—	До pH = 8 ... 9

Таблица 139

Параметры осаждения сплавов Ni—W и концентрация вольфрама

Параметр; c_W	Значения параметра и c_W для электролита		
	1	2	3
pH	5,5	3,5	8—9
$t_3, ^\circ C$	90	75	—
$i_K, A/dm^2$	3—6	5	0,25—4
$c_W, \%$	20	65	35

Свойства сплавов Ni—W

Таблица 140

$c_W, \%$	HV, ГПа		$\sigma_B, ГПа$	$\delta, \%$	$E, ГПа$	$\rho, мкОм \cdot м$
	до отжига	после отжига при 600°С, 1 ч				
20—30	5,5—6,2	3,8—8,5	0,78—1,10	0	0,17	—
30—40	7—8	8,7—10,3	—	—	—	0,84—0,93

Таблица 141

Состав электролитов для осаждения сплава Co—W

Компонент	Содержание, г/л, компонента в электролите			Компонент	Содержание, г/л, компонента в электролите		
	1	2	3		1	2	3
CoSO ₄ ·7H ₂ O	5—50	—	12,5	CoCl ₂ ·6H ₂ O	—	100	—
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2—50	45	39	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	—	400	—
MgSO ₄ ·7H ₂ O	100	—	—	NH ₄ Cl	—	50	—
H ₃ BO ₃	30	—	—	Кислота лимонная	—	—	66

Таблица 142

Параметры осаждения сплавов Co—W и концентрация вольфрама

Параметр; c_W	Значение параметра и c_W для электролита		
	1	2	3
pH	5	8,5—8,7	4—8
$t_3, ^\circ C$	35	82—90	70
$i_K, A/dm^2$	1,0	2,2—5,0	10—20
$c_W, \%$	30	30	50

Таблица 143

Некоторые свойства сплавов Co—W

$c_W, \%$	$H_c, кА/м$	$B_r, Тл$	HV, ГПа	$\sigma_B, ГПа$	$\sigma_T, ГПа$	$\delta, \%$	$E, ГПа$	$d, г/см^3$	$\rho, мкОм \cdot м$	$\alpha \cdot 10^6, 1/^\circ C$
20—30	—	—	5—5,4	0,84—1,1	—	—	0,17	9,7	0,58	13,8
30—40	10,4—42,4	0,18—0,32	4,5—5,3	0,75—0,82	0,53	1	—	10,7	0,84—0,93	16,2
50	0,48—0,8	0,0002—0,0003	—	—	—	—	—	—	—	—

5.6. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ, ВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИСЯ ИЗ АНИОНА

Рассмотрим известные схемы механизма образования сплавов металлов группы железа (на примере никеля) с S, P, B, Si (табл. 144) и схемы, предлагаемые автором.

По мнению автора, электролитическое осаждение сплавов, например никеля с серой, фосфором, бором и кремнием, протекает как в кислых, так и в щелочных электролитах и сопровождается наряду с восстановлением основного металла ($Me^{2+} + 2e \rightarrow Me$) восстановлением водорода: $[H^+ + e] \rightarrow 1/2 H_2$ (кислая среда); $H_2O + e \rightarrow [H^+ + e] + OH^- \rightarrow 1/2 H_2 + OH^-$ (щелочная среда).

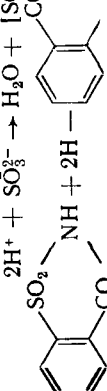
Таблица 144

Известные схемы восстановления серы, фосфора, бора и кремния

Восстанавливающийся элемент	Уравнения реакций	Литература
Сера	$R - SO_3H \rightarrow R - SO_2H \rightarrow R - SH \rightarrow RH +$ $+ NiS$ $R - SO_2H \rightarrow RH + SO_3^{2-};$ $SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow NiS$	[28]
Фосфор	$3H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3 + 2P + 3H_2O$ $H_3PO_3 + 3H \rightarrow P + 3H_2O$ $H_3PO_2 + H^+ \rightarrow P + OH^- + H_2O$ $H_3PO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow P + 2H_2O$ $4H_2PO_2^- + H_2O + H^+ \rightarrow 3H_2PO_3^- +$ $+ P + 2,5H_2O$ (при pH 2,0 ... 8,3) $3H_2PO_2^- \rightarrow HPO_3^{2-} + 2P + H_2O +$ $+ OH^-$ (при pH = 8,3)	[15, 49]
Бор	$BH_3 \rightarrow B + 1,5H_2$ $BH_4^- + H^+ \rightarrow B + 2,5H_2$ $R_2H \cdot N \cdot BH_3 + H^+ \rightarrow BH_3 + R_2H_2$ $\cdot N^- \rightarrow B + 1,5H_2 + R_2H_2N^+$	[29]
Кремний	$NH_2(CH_2)_3 - Si - (OC_2H_5)_3 +$ $+ H_2O + 4H \rightarrow HO - (CH_2)_2 -$ $- CH_3 + 3C_2H_5OH + Si + NH_3$	[27]

Таблица 145

Предлагаемые схемы восстановления серы, фосфора, бора и кремния

Восстанавливающийся элемент	Уравнения реакций при		Возможное количество, %, включенного металла
	деструкции	восстановления	
Сера	$R - SO_3H \rightarrow RH + [SO_3]$	$[SO_3] + 2[H^+ + e] \rightarrow [SO_2] + H_2O$ $[SO_2] + 2[H^+ + e] \rightarrow [SO] + H_2O$ $[SO] + 2[H^+ + e] \rightarrow [S] + H_2O$	0,08—0,14 [47]
	$R - SO_3H \rightarrow RH + [SO_2]$ $2H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow H_2O + [SO_2]$  $+ [SO_2]$	$[SO_2] + 2[H^+ + e] \rightarrow [SO] + H_2O$ $[SO] + 2[H^+ + e] \rightarrow [S] + H_2O$	0,1—0,5 [47]
	$2H^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow H_2O + 2[SO]$ $CH_3COSH + H_2O \rightarrow CH_3COH_2 + [SOH]$ $KCN \rightarrow [S] + KCN$ $NH_2 - CS - NH_2 + H_2O \rightarrow [S] +$ $+ N_2H_4 + CH_3O$	$[SO] + 2[H^+ + e] \rightarrow [S] + H_2O$ $[SOH] + [H^+ + e] \rightarrow [S] + H_2O$	0,68—1,64 0,26 0,88—1,75 0,7—2,15 [47]
	$H^+ + H_3PO_3 \rightarrow [HPO_2] + H_2O$	$[H_2PO_3] + [H^+ + e] \rightarrow [PO] + H_2O$ $[PO] + 2[H^+ + e] \rightarrow [P] + H_2O$	9—11 [38, 58]
Фосфор	$H^+ + H_3PO_2 \rightarrow [HPO] + H_2O$	$[HPO] + [H^+ + e] \rightarrow [P] + H_2O$	До 30
Бор *	$(CH_3)_2HNBH_3 + 2H_2O \rightarrow BH(OH)_2 +$ $+ (CH_3)_2HN + 2H_2$	$BH(OH)_2 + [H^+ + e] \rightarrow [BO] + 2H_2O$ $[BO] + 2[H^+ + e] \rightarrow B + H_2O$	1—4 [19]
Кремний	$NH_2 - (CH_2)_3 - Si - (OC_2H_5)_3 +$ $+ 2H_2O \rightarrow [SiO_2] + 3C_2H_5OH +$ $+ NH_2(CH_2)_3 - CH_3$	$[SiO_2] + 2[H^+ + e] \rightarrow [SiO] + H_2O$ $[SiO] + 2[H^+ + e] \rightarrow [Si] + H_2O$	1,5 [27]

* Предполагаем, что бор восстанавливается на предпоследней стадии перед окислением до борной кислоты.

На первом этапе после адсорбции аниона на поверхности катода происходит его деструкция с образованием поверхностного соединения, содержащего кислород; последнее восстанавливается водородом $[H^+ + e]$ (табл. 145). В некоторых случаях в результате деструкции образуется, например, элементарная сера. Из табл. 145 видно: чем меньше стадий до образования элементарного состояния (см. реакции для серы и фосфора), тем большее количество этого элемента попадает в осадок.

Атомы (Э) серы, фосфора, бора и кремния не осаждаются в виде самостоятельной фазы; они взаимодействуют с атомами металла Me, образуя твердый раствор или интерметаллическое соединение: $n Me_{адс} + m Э_{адс} \rightarrow Me_n Э_m$.

Из анионов при образовании сплавов восстанавливается ряд других элементов, например Mo, W, Re, Cr, Se, Sb, Te. Схема их восстановления, по-видимому, аналогична предложенной в табл. 145.

ГЛАВА 6

ОБОРУДОВАНИЕ ЦЕХА ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

Известно промышленное применение гальванопластики в производстве грампластинок, игрушек, сеток для бритв, волноводов, сит и сетчатых изделий, фольги, печатных плат, текстильных сеток для крашения тканей, пресс-форм, форм для литья, алмазных инструментов и др.

В каждом случае оборудование для гальванопластического производства разрабатывают специально и изготовляют установки и линии в промышленных масштабах.

В технологии гальванопластики применяют: покачивание или вращение формы; циркуляцию и перемешивание электролитов, их очистку от механических загрязнений, посторонних ионов металлов, органических примесей. Установки и линии оборудуют средствами контроля количества электричества (А·ч), напряжения, водородного показателя pH, температуры электролита t .

Современные гальванические установки снабжены устройствами, обеспечивающими изменение силы тока (от малых значений к большим) по заданной программе.

Гальванопластическое производство потребовало создания особых устройств, станков, машин, приборов для механической обработки форм и копий. Некоторые из этих устройств уникальны.

Созданы специализированные фирмы [например «Электроформс» (США)], занимающиеся только промышленной гальванопластикой и изготавливающие более 300 видов изделий (волноводы, сильфоны, трубопроводы, фольги, сита и т. д.). Специализированные предприятия по количеству и разновидностям специального оборудования для гальванопластики и автоматизации технологических процессов выгодно отличаются от мелких участков и цехов.

При создании оборудования для гальванопластики используют опыт цехов электрохимических покрытий [18].

Оборудование для изготовления форм. Многообразие изделий, выполняемых с помощью технологии гальванопластики, определяет многообразие инструментов, приспособлений, станков и машин, используемых для изготовления этих изделий, от простых инструментов до самых сложных современных станков. При этом

используют склеивание, сварку, пайку, нанесение расплавов металлов, парафина, битума и др.

Современный участок для изготовления, например, металлических форм, должен быть оборудован верстаком, набором слесарных и токарных инструментов, токарным, сверлильным, шлифовальным и копировальным станками. Список этого оборудования может быть продолжен в зависимости от сложности поставленных задач.

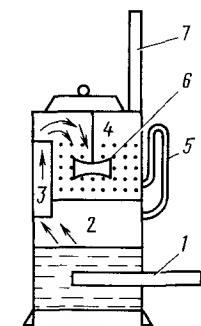
Шлифованию и полированию подвергают поверхность как металлических, так и неметаллических форм. Шлифованием с поверхности удаляют неровности, царапины. Полированием получают поверхность с микронеровностями, воспринимаемую при осмотре как зеркально-блестящую.

Шлифование и полирование чаще всего выполняют на двухстороннем двухшпиндельном шлифовально-полировальном станке. Для этой цели можно использовать сверлильный станок, специальную дрель для шлифования, электродвигатель с гибким валом. Участок для шлифования и полирования должен быть снабжен шлифовальными и полировальными кругами, шкурками и лентами; приспособлениями для полирования труднодоступных мест. Отделочное шлифование осуществляют при помощи эластичных кругов из войлока, фетра, бязи, шерсти, кожи.

Тщательная подготовка поверхности в основном определяет качество будущей копии, поэтому процессам химического и электрохимического обезжиривания, активирования (декапирования) и промывки следует уделять особое внимание.

Для удаления жиров, смазочных материалов, шлифовальных и полировальных паст используют органические растворители (бензин, уайт-спирит, бензол) и хлорированные углеводороды (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, хладон-113); первые — пожароопасны, вторые — негорючи, но токсичны. Последние можно использовать для обезжиривания только в специальных герметичных установках.

Бензином и подобными растворителями обезжиривают изделия методом окунания или обрабатывают щетками. Бензин хранят в стальных ваннах, размеры которых обусловлены объемом производства. Целесообразно обезжиривание проводить в двух последовательно расположенных ваннах.



На рис. 111 приведена схема одной камеры аппарата для обезжиривания в парах трихлорэтилена. Растворитель находится в нижнем сборнике 2, снабженном нагревательным элементом 1. Пары растворителя поступают по патрубку 3, обезжиривают деталь 6, конденсируются в холодильнике 7. Жидкость накапли-

Рис. 111. Схема камеры аппарата для обезжиривания в парах хлорированных углеводородов

вается в верхнем сборнике 4 и по трубке 5 стекает в нижний сборник.

Эффективен процесс струйного обезжиривания, при котором растворитель под давлением подается на деталь.

Следует широко рекомендовать обезжиривание в трихлорэтилене.

На предприятиях в основном распространено химическое и электрохимическое обезжиривание в стационарных ваннах. Ванны изготавливают из листовой стали, снабжают нагревательным элементом, верхним штуцером со сливным карманом для удаления накапливающихся жировых загрязнений и нижним штуцером для слива раствора. Ванну обязательно снабжают бортовыми отсосами. Для ускорения химического обезжиривания применяют покачивание, вибрацию, вращение, ультразвук. Качество обезжиривания значительно улучшается при использовании моечных устройств, в которых щелочной раствор, нагретый до температуры 70—90 °С, в виде струй под давлением попадает на деталь.

В гальванопластике в некоторых случаях применяют обезжиривание тампоном ваты, смоченной концентрированными растворами соды, гидроокиси натрия, калия, а также пастой гашеной извести.

Стационарные ванны электрохимического обезжиривания мало отличаются по конструкции от ванн химического обезжиривания. На бортах ванны монтируют катодные и анодные штанги, тщательно изолированные от корпуса.

Ванны активирования (травления, декапирования) изготавливают из листовой стали и изнутри футеруют винипластом, резиной, пластиком и др.

В цехах гальванопластики расход воды на промывку форм после каждой операции 0,5—2,5 м³ на 1 м² обрабатываемой площади изделий. К воде предъявляют следующие требования (ГОСТ 2874—82): удельная электрическая проводимость 0,50 мкСм/м, жесткость 3,6 ммоль/л. Для промывки используют деминерализованную воду после ионообменной очистки сточных вод.

Промывка формы — ответственная операция. Ее выполняют способом погружения без перемешивания и с перемешиванием воды в ванне, струйным или комбинированным способом (погружение и струйный способ). На рис. 112 показаны схемы промывки в проточной воде (а), в проточной воде при перемешивании воздухом (б), струйным способом (в) и комбинированным способом (г). Струйный способ — самый экономичный.

Установки для струйной промывки оборудуют pedalными кранами для поочередной или одновременной подачи холодной и горячей воды.

Оборудование для модифицирования поверхности формы. Для нанесения разделительного слоя, как правило, используют растворы, которые наносят способом погружения в ванну. Ванны

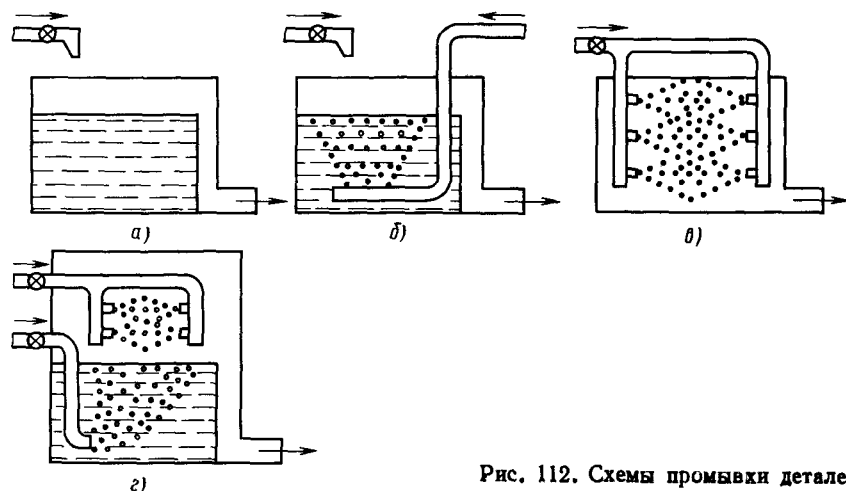


Рис. 112. Схемы промывки деталей

изготавливают из винипласта, органического стекла, полиэтилена. Их вместимость зависит от размеров деталей.

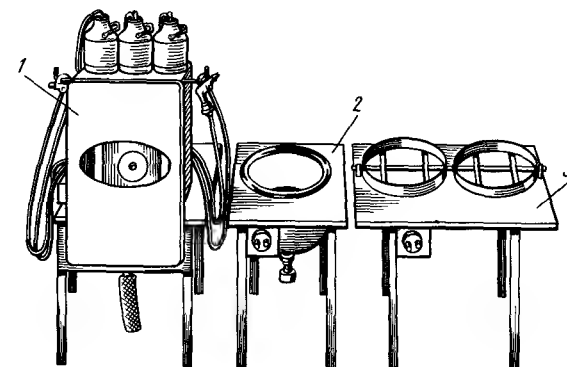
Электропроводный слой наносят на неметаллические формы из водных растворов. После обезжиривания и промывки поверхности формы из неметалла, например пластмассы, подвергают сенсibilизации и активированию в ваннах прямоугольной или круглой формы, изготовленных из винипласта, органического стекла, эбонита, силикатного стекла. Ванны можно снабжать покачивающим или ультразвуковым устройством. После каждой операции следует промывка погружением.

Электропроводный слой из водных растворов наносят главным образом методами химического восстановления металлов. Используют способы — погружения, струйный и распыления из аэрозолей.

Химические никелирование, меднение, серебрение выполняют погружением в прямоугольные ванны из оргстекла, винипласта, коррозионно-стойкой стали, имеющей анодную защиту, фарфора. В некоторых случаях поверхность ванны покрывают специальными лаками, в состав которых входят вещества, препятствующие автокаталитическому осаждению металлов на соприкасающейся с раствором поверхности. Стационарные ванны входят в состав автоматических линий, например при металлизации пластмассовых изделий или в производстве печатных плат.

Для струйного нанесения металлов используют ванну из оргстекла, винипласта, кварцевого стекла, в которую помещают пластмассовую (нематаллическую) форму. На форму направляют две струи; одна струя подается из резервуара с восстановителем, другая — из резервуара с раствором соли осаждаемого металла. Этот способ экономичнее способа погружения.

Рис. 113. Комплект оборудования для серебрения из аэрозолей



Распространен способ нанесения электропроводных слоев из аэрозолей на специальном оборудовании. Комплект оборудования для серебрения из аэрозолей пластмассовых изделий показан на рис. 113. На столе 3 смонтированы две круглые ванны из органического стекла, снабженные механизмом покачивания. Одна ванна служит для обезжиривания в щелочных растворах с ПАВ (синтаид-5, синтанол ДС-10, сульфолон НП-3, сульфэтоксилат и др.), другая — для сенсibilизации в растворе хлористого олова. Качание повышает эффективность проведения подготовительных операций. На столе 2 смонтирована мойка из коррозионно-стойкой стали, винипласта или органического стекла, оборудованная устройством для струйной промывки и вращающейся планшайбой. Камера для серебрения 1 состоит из кожуха, вращающейся (с частотой 1—3 с⁻¹) планшайбы, патрубков для вывода отработанных растворов, двух- или трехсopлового пистолета для распыления растворов, односopлового пистолета для промывания изделия водой до и после серебрения, трех сосудов (стеклянных или полиэтиленовых). Камера оборудована вентиляционным отсосом. Растворы распыляются сжатым воздухом, очищенным фильтрами (поглощающими масло). Воздух подается под давлением 0,2—0,4 МПа.

Двухсopловой пистолет (рис. 114) состоит из корпуса для крепления основных деталей, сменной двухсopловой насадки для направления струй, дроссельной направляющей решетки и двух дросселей для управления потоком рабочих жидкостей, курка для пуска жидкостей и воздуха, рукоятки с каналом для воздуха.

Оборудование для наращивания копий. В промышленной гальванопластике для наращивания копий используют стационарное и автоматическое оборудование.

Стационарные ванны имеют прямоугольную форму; их сваривают из листовой стали толщиной 4—5 мм. Ванны больших размеров снабжают ребрами жесткости. В гальванопластике в основном используют процессы никелирования, меднения, серебрения. Эти процессы ведут в ваннах, футерованных резиной, винипла-

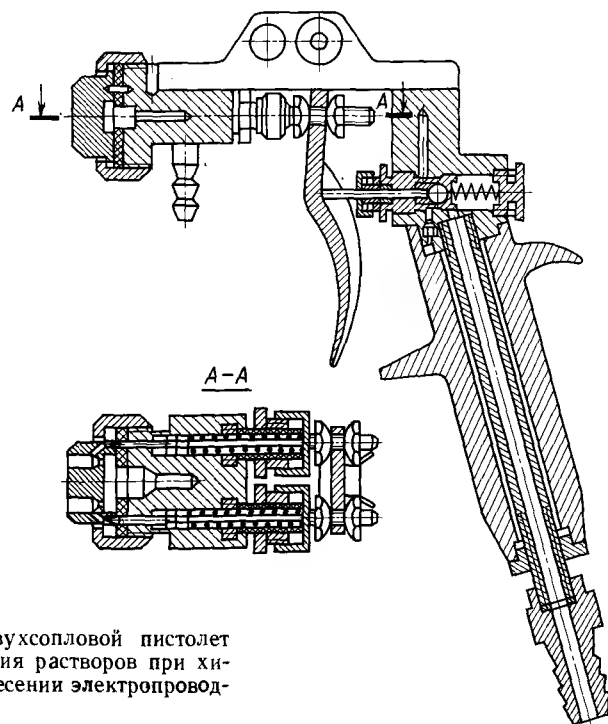


Рис. 114. Двухсопловой пистолет для распыления растворов при химическом нанесении электропроводных слоев

стом, полипропиленом, органическим стеклом. Ванны для хромирования покрывают изнутри винипластом. Стационарные ванны снабжают бортовыми отсосами с дроссельными заслонками. Ванны нагревают паром с использованием змеевиков из титановых, свинцовых или оцинкованных стальных труб. Для облегчения очистки ванн змеевики предпочтительно располагать вдоль их стенок, а не на дне. Для нагревания электролитов можно устанавливать и электрические нагреватели. Для интенсификации процесса либо электролит перемешивают, либо качают или вращают катод; при этом плотности тока можно увеличить в несколько раз. С этой целью создают специальное оборудование.

Стационарные ванны с механическими мешалками применяют редко из-за ограниченной зоны действия механической мешалки. Этот способ широко используют в лабораторной практике.

В стационарных ваннах с пневматическим перемешиванием используют очищенный сжатый воздух. Для равномерного перемешивания электролита отверстия в трубках выполняют разного диаметра, возрастающего по мере удаления от места подачи сжатого воздуха. Давление воздуха составляет 100—130 кПа. Этот способ перемешивания непригоден для электролитов железнения и цианистых.

На рис. 115 дана схема расположения катодной и анодной подвесок, применяемых для наращивания медных копий (оригиналов и матриц) в производстве грампластинок. Представляет интерес конструкция катодных и анодных подвесок. Катодная подвеска, в которую монтируют форму (оригинал), представляет собой металлическую чашу, покрытую резиной, с тремя контактами в центре. Шина подвода электрического тока тоже гуммирована. Оригинал прикреплен к подвеске эбонитовым винтом. Аноды выполнены в виде корзин из титана или винипласта, с отверстиями, обращенными в сторону катода. При использовании винипластовых корзин токопроводящие контакты изготовляют из свинца.

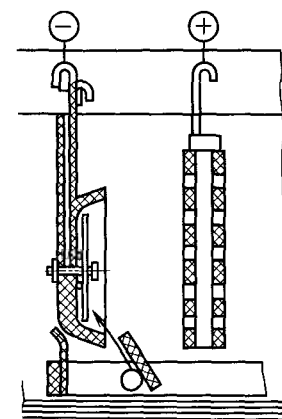


Рис. 115. Схема расположения катодной и анодной подвесок

Стационарные ванны с непрерывной циркуляцией электролита и подачей его в катодную зону оборудуют пресс-фильтрами для очистки от механических загрязнений, фильтрами с активированным углем и ячейкой для селективного электролиза; при этом можно применять перемешивание сжатым воздухом (рис. 116).

Стационарные ванны с качающимися катодами конструируют горизонтальным и вертикальным возвратно-поступательным движением катодных штанг. Частота колебаний катодной штанги 0,2—0,5 с⁻¹. Основные узлы ванны с вертикальным движением штанг (рис. 117): несущая рама, на которой смонтирован блок электромеханического привода штанги с противовесом; корпус ванны, установленный на несущей раме; анодные и катодные шины, расположенные на опорной раме из толстого винипласта; нагревательный элемент с терморегулятором. Такие ванны могут быть оборудованы (см. рис. 116) емкостью для селективного электролиза, пресс-фильтром, фильтром с активированным углем, насосом.

Стационарные ванны с вращающимся катодом и циркуляцией электролита позволяют применять плотность тока 15—200 А/дм²,

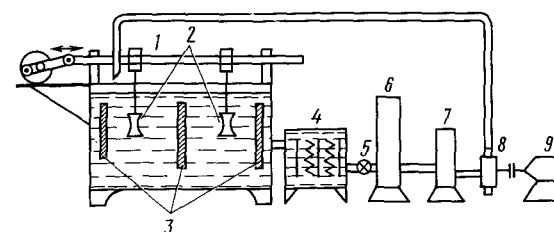


Рис. 116. Схема ванны с непрерывной циркуляцией электролита:

1 — катодная и анодная штанги; 2 — формы для наращивания; 3 — аноды; 4 — ванна селективного электролиза; 5 — кран; 6 — фильтр с планшайбами; 7 — фильтр с активированным углем; 8 — насос; 9 — электродвигатель

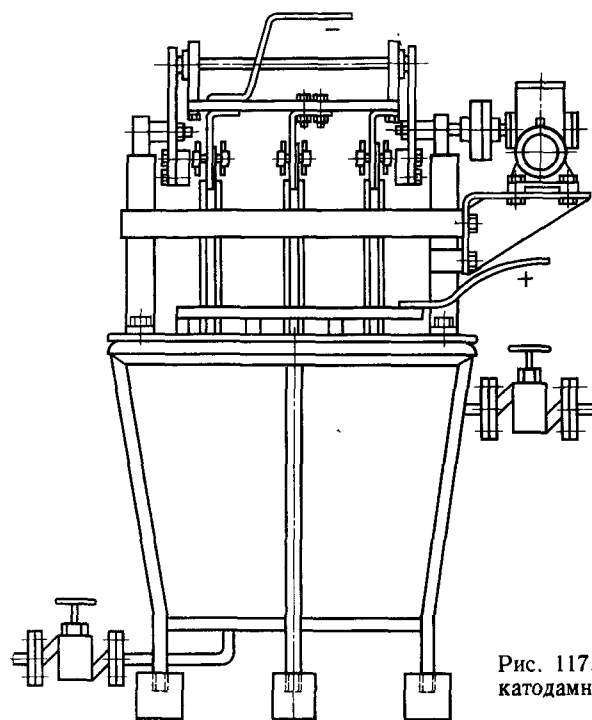


Рис. 117. Ванны с качающимися катодами

т. е. значительно увеличить производительность. На рис. 118 дана схема ячейки с вращающимся катодом и циркуляцией электролита. Вращающийся катод 1 расположен над анодом 2, который представляет собой титановую корзину, наполненную анодным материалом в виде шариков ($\varnothing$ 8—10 мм) или овальных пластин. Катод вращается электродвигателем, расположенным на крышке ванны. Ячейки расположены в линию (2—10 штук), оборудованы общей ванной-сборником 5 и системой очистки электролита. Между катодом и анодом расположена диафрагма 3 из полипропиленовой ткани; ванна имеет устройство 4 слива электролита в ванну-сборник 5. Электролит подается в ванну насосом 6. Между насосом и ванной монтируют ванну селективного электролиза, пресс-фильтр и фильтр с активированным углем.

Распространены установки с наклонным вращающимся катодом. Преимущество такой установки — возможность непрерывного добавления анодного материала в анодную корзину.

Установку, снабженную наклонным катодом, можно оборудовать одной ванной вместимостью 5—6 м³ или выполнять из отдельных ячеек. Установка имеет 6—10 катодных мест, питающихся от выпрямителей со счетчиками количества электричества и плавным регулированием силы тока. Установка включает также

нагревательные элементы с терморегулятором, ванну селективного электролиза, пресс-фильтр, устройство для очистки активированным углем. Межэлектродное расстояние в ячейке 50—80 мм; объем электролита в ячейке 30—50 л обменивается 2—5 раз в течение 1 ч.

Применяют ванны вместимостью 190 л и для наращивания меди с частотой вращения катода 37 с⁻¹ и скоростью подачи электролита 2200 л/ч при плотности тока 220 А/дм². Если частота вращения уменьшается до 1,5—3,0 с⁻¹, то плотность тока составляет 10—40 А/дм².

Для изготовления волноводов и труб предназначена установка для осаждения меди в псевдооживленном слое гранулированным песком (диаметр частиц 0,6 мм) или стеклянными бусинками (диаметр 0,5 мм) [9]. Этот метод применяют для получения толстых осадков без дефектов внешнего вида при плотности тока 65—80 А/дм².

Толстые слои меди наносят с использованием струи электролита. Вращающаяся форма является катодом. Струя электролита подается через анодную корзину на поверхность формы; в месте соприкосновения электролита с поверхностью осаждается металл. Перемещением сопла и вращением формы обеспечивают равномерное осаждение металла. Таким образом изготовляют отражатели диаметром 350 мм и толщиной 0,35 мм.

На основе разработки ЭНИМС [1] выпускают установку для электроосаждения меди и никеля со скоростью (для меди) 200—1000 мкм/ч. Установка состоит из ванны, перемещающегося (сверху вниз) анода, катодного столика для размещения формы, ванны-сборника вместимостью 600 л, предназначенной для корректировки, очистки электролита и осаждения первичного слоя металла на форму, системы перекачки и фильтрации, расходомера, блока управления и источника питания.

Значительная скорость осаждения металла и равномерность слоя достигаются благодаря применению анода специальной конструкции с зажимным устройством для трубок диаметром 6 и 10 мм. Трубки являются анодом, соответствующим по профилю поверхности форме-катоде; по трубкам электролит подается в межэлектродный промежуток. Кроме этого, применяют реверс тока

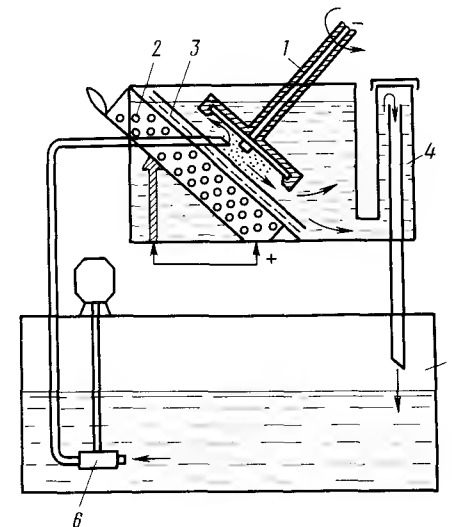


Рис. 118. Стационарная ванна с вращающимся катодом и циркуляцией электролита

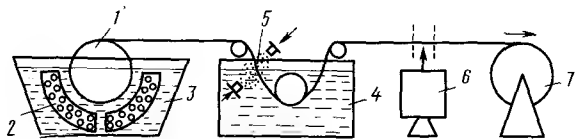


Рис. 119. Схема линии для получения фольги или непрерывных сеток:

1 — вращающийся катод; 2 — анодные титановые корзины, заполненные анодами шарообразной формы; 3 — ванна; 4 — стационарная ванна для промывания фольги, совмещенная, например, со струйной промывкой; 5 — установка для струйной промывки; 6 — блок, включающий ванны пассивирования, декапирования, обезжиривания в ацетоне, камеру сушки и др.; 7 — барабан для намотки фольги

в сочетании с возвратно-поступательным движением анода. При катодном импульсе тока расстояние между электродами наибольшее, при анодном — наименьшее. Это позволяет получать осадки равномерной толщины, без дендритов при высокой средней скорости осаждения.

Автоматические линии для наращивания копий. В гальванопластике применяют автоматические линии для изготовления фольги, непрерывной сетки, сеток для электробритв, печатных плат, оригиналов в производстве грампластинок.

Автоматы для наращивания фольги и непрерывных сеток представляют собой ванну с вращающимся катодом-барабаном, с поверхности которого непрерывно сходит изделие. Затем изделие промывается, подается в сушильную камеру и наматывается в рулон (рис. 119).

Сетки для электробритв (Московский завод «Микромашина») наращивают на автоматической линии; последовательность технологических операций задается программой. Обработываемые детали транспортируются автооператором. В состав комплектующего оборудования автомата входит установка непрерывной нейтрализации сточных вод, содержащих никель, кислоту, щелочь.

Автоматическая установка для гальванопластики производства грампластинок создана по типу линий, в которых заложен принцип последовательного пребывания изделий в различных ваннах. Осаждение ведут при $i_k = 21,6 \text{ А/дм}^2$. Установку испытывали в течение нескольких лет, в результате чего была принята схема установки, выполняющей операции: погрузку и разгрузку; очистку погружением в щелочной раствор; промывку струей и погружением; электрообезжиривание и удаление серебра (снятие слоя серебра, обезжиривание и нанесение пассивной пленки — раздельного слоя); промывку струйным методом; предварительное нанесение слоя никеля на лаковый диск; интенсивное наращивание; промывку струей; промывку погружением; сушку. В течение 1 ч выгружают около 50 изделий; полный цикл проведения всех операций, отнесенный к одному изделию, составляет ≈ 90 мин.

Каждое катодное место представляет собой электромеханический блок вращения ($1,2 \text{ с}^{-1}$).

Другая автоматическая линия была построена по принципу перемещения растворов через ячейку; вместо последовательного перемещения изделия из ванны в ванну в электролитическую ячейку по определенной программе подают различные растворы и электролиты. При этом соблюдается следующий порядок операций: промывка водой; подача раствора для обезжиривания и пассивации никелевого оригинала; промывка водой; электроосаждение; промывка водой. Важная проблема — совместимость растворов обезжиривания и пассивации с никелевым сульфаминовокислым электролитом.

Опытная установка состояла из восьми ячеек. Каждая ячейка имела отверстие для подачи раствора непосредственно на вращающийся катод, переливное бортовое отверстие, бортовое отверстие для полного освобождения ванны от растворов, три разбрызгивающих сопла с отверстиями для раствора пассивации и обезжиривания рабочей поверхности оригинала.

Нередко в гальванопластике функциональной частью ванны является форма. При наращивании параболических зеркал диаметром более 1,5 м дном ванны и катодом служит форма; стенки ванны изготавливают из подходящего материала.

В гальванопластике применяют гальванические процессы нанесения различных функциональных покрытий, например для придания поверхности износостойкости (хромирование, химическое никелирование, электроосаждение сплавов, содержащих фосфор, бор и др.), улучшения внешнего вида (блестящее хромирование, никелирование, фосфатирование, нанесение черного никеля, хрома и др.), улучшения паяемости (нанесение сплава никель—бор) и т. д. Оборудование для этих процессов подробно описано в книге [18].

Материалы для изготовления оборудования, подвесок, приспособлений, экранов. Корпуса ванн изготавливают из нелегированной стали, змеевики и футеровку ванн хромирования — из свинца.

Из титана изготавливают корпуса ванн, змеевики для нагрева электролитов и анодных корзин.

Винипласт (толщина 2—20 мм) применяют для изготовления футеровки и корпусов ванн, экранов и приспособлений. Винипласт выдерживает температуру электролита до 60°C . Гальванические ванны можно футеровать листами полипропилена, дублированного тканью из искусственного волокна. Для транспортирования электролита используют винипластовые трубы. Пластикат из перхлорвиниловой смолы толщиной до 5 мм используют, как и винипласт, для футеровки ванн; пленкой толщиной 0,3—0,5 мм изолируют подвески.

Резину применяют для защиты поверхности ванн; из эбонита изготавливают шайбы, пробки с резьбой, экраны.

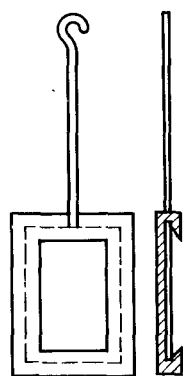


Рис. 120. Подвеска с плоской формой и экраном

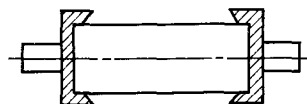


Рис. 121. Цилиндрический катод с экранами по торцам

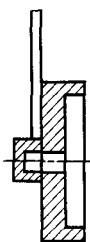
Из полиэтилена изготовляют небольшие ванны, ведра, стаканы, воронки; из фторопласта — экраны, шайбы, гайки; пленкой этих материалов изолируют подвески.

Для подвода постоянного тока применяют медные, алюминиевые и омедненные железные шины.

Типы анодов. В гальванопластике применяют аноды в виде пластин различных размеров (например, $25 \times 25 \times 10$ мм) и полос; шариков диаметром 8—10 мм; стержней различной длины. Аноды в виде пластин и полос крепят к штангам титановыми крючками, которые присоединяют к аноду титановыми болтами. Шарики и параллелепипеды помещают в титановые корзины различной формы, а аноды — в чехлы из хлориновой или полипропиленовой ткани.

Приспособления для подвески форм. От формы изделия и его размеров зависят конструкции подвесок, экранов. Подвеска с плоской формой и экраном из резины и винипласта (рис. 120) имеет крючок для крепления к штанге. На рис. 121 показан катод с экранами по торцам; экраны изготовляют из винипласта, органического стекла, резины. Для наращивания изделий точных по размеру, ограниченных экраном, применяется подвеска (рис. 122) с экраном из органического стекла. Подвески изолируют лентами из полиэтилена, фторопласта или лаками на основе поливинилхлорида.

Подвеска с формой для наращивания сопел, используемых в устройствах гидрорезания, показана на рис. 123 [11].



На рис. 124 приведен пример неправильного (а) и правильного (б) монтажа формы для изготовления копии, которую в последующем монтируют в пресс-форму для изготовления корпуса зарядного устройства электробритвы [7]. По варианту а на угловом участке, расположенном вдоль периметра формы, толщина осадка небольшая. Это усложняет монтаж

Рис. 122. Экран для наращивания плоских копий заданной толщины

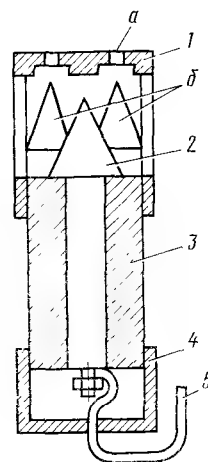


Рис. 123. Подвеска с формой для изготовления сопел:

1 — экранирующая насадка; 2 — форма; 3 — экранирующий корпус; 4 — торцовый защитный колпак; 5 — токопровод; а — отверстия в экранирующей насадке для выхода газов; б — пазы в экранирующей насадке

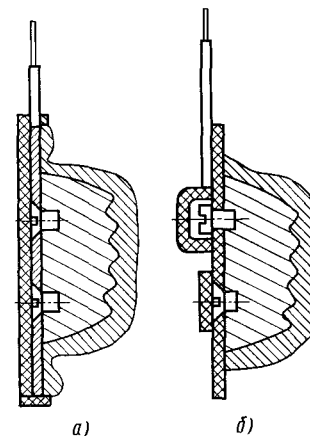


Рис. 124. Примеры осаждения металла на металлическую форму, смонтированную на металлической (а) и неметаллической (б) основе

копии в обойму; при шлифовании от основы копии может отделяться технологический припуск. При использовании варианта б эта опасность отсутствует.

Вспомогательное оборудование установок для гальванопластики. Пресс-фильтр предназначен для очистки электролита от механических примесей. Он состоит из следующих основных узлов: насоса с электроприводом (обычно центробежный насос, изготовленный из коррозионно-стойкой стали, эбонита, текстолита, органического стекла и др.) и корпуса с фильтрующими элементами (рис. 125). Корпус фильтра изготовляют из органического стекла или гуммированной стали. На крестообразный в сечении центрирующий стержень накладывают пластмассовые диски с лабиринтными каналами и отверстиями для прохода электролита; между дисками прокладывают фильтровальную ткань и бумагу. С помощью встроенного ручного винтового пресса набор дисков сдавливают и получают монолитную фильтрующую систему. Электролит, поступая через центральную часть системы, распределяется по каналам дисков, проходит через фильтры и собирается в полости между стенкой стакана и дисками, откуда поступает в рабочую ванну.

Конструкция патронного пресс-фильтра с кассетой, наполненной активированным углем (рис. 126), позволяет очищать электролит, кроме того, от органических примесей. Патронные фильтры изготовляют из специального пористого материала (керамика,

пластмассы, ткани). В качестве фильтрующего элемента можно использовать многослойную полипропиленовую трубку 1 (рис. 127) из нитей и слоев активированного угля, свободного от серы. Снаружи трубка покрыта полипропиленовой тканью 2.

Для нагревания электролита используют электрические, паровые и водяные трубчатые нагревательные элементы.

Электрический нагревательный элемент состоит из константовой спирали, помещенной внутри трубки из кварца, или из коррозионно-стойкой стали. Для изоляции между трубкой и спиралью служат керамические бусы или кварцевый песок. Мощность этих нагревателей 1—5 кВт.

Для нагревания электролита паром или горячей водой применяют змеевики из титана, коррозионно-стойкой стали или свинца, помещаемые в электролит. Нагреватели обоих типов снабжают терморегуляторами. При необходимости эти змеевики используют в качестве холодильников.

Теплообменники «труба в трубе» можно использовать как для охлаждения электролита, так и для его нагрева; по внутренней трубе, например, протекает горячий электролит, а по внешней — холодная вода.

При длительной работе никелевых электролитов происходит их постепенное подщелачивание или подкисление. Одновременно изменяются физико-механические свойства никелевых покрытий, например напряжения, твердость,

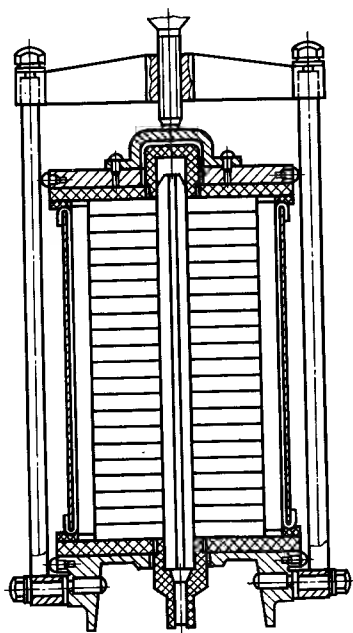


Рис. 125. Корпус пресс-фильтров с фильтрующими элементами

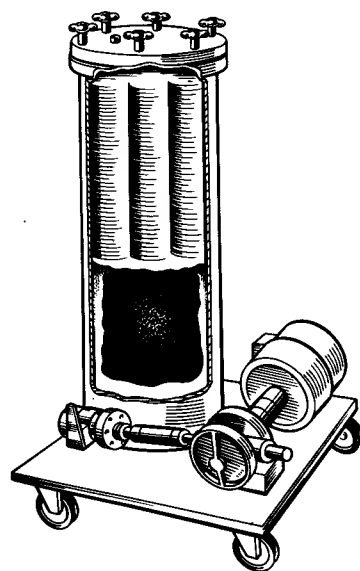


Рис. 126. Патронный пресс-фильтр с кассетой для активированного угля

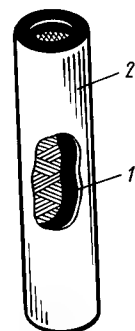


Рис. 127. Фильтрующий элемент

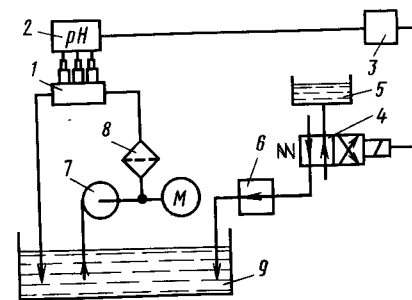


Рис. 128. Схема установки автоматического регулирования pH

предел прочности, относительное удлинение и др. В связи с этим важное значение имеет поддержание pH электролита в заданных пределах при электрохимическом наращивании матриц.

Наиболее благоприятные условия для получения никелевых слоев с удовлетворительными физико-механическими свойствами соответствуют $\text{pH} = 3,5 \dots 4,5$.

Принципиальная схема системы автоматического регулирования pH электролита приведена на рис. 128. Поток электролита, поступающий из пресс-фильтра 8, проходит через камеру датчиков 1. С датчика (электролитической ячейки, состоящей из хлорсеребряного и стеклянного электродов) сигнал подается на регистрирующий прибор 2. От прибора 2 он поступает на регулятор 3 (милливольтметр на 20 мВ); шкала этого прибора градуирована в значениях pH. Регулятор управляет дозирующим устройством — соленоидным клапаном 4. Реагент из бака 5 (5 %-ная серная или 10 %-ная сульфаминовая кислота) через соленоидный клапан и кран 6 поступает в сборник 9 с электролитом вблизи всасывающего патрубка насоса 7 с электродвигателем М. Проходя через систему насоса и пресс-фильтр 8, кислота равномерно распределяется в электролите до его поступления в камеру датчиков. Если pH электролита меньше заданного значения, то клапан закрыт, если больше, то клапан открыт, и реагент поступает в ванну с электролитом.

Описанный двухпозиционный способ позволяет регулировать значения pH с точностью до $\pm 0,2$ pH.

Селективную очистку проводят с проточным электролитом в ваннах. В качестве материала для катода применяют никелированную сталь или листовой никель. Катод имеет ребристую или гофрированную форму; длина катода 300—500 мм; сторона ребра 50—100 мм; угол при вершине ребра 60° . Питается ванна через автономный выпрямитель.

Выпрямители для процессов гальванопластики должны регулировать силу тока в пределах 0—500 А (до любого технологически заданного значения). Конструируют специальные выпрямители с декадным регулированием напряжения от 0 до 36 В и, следовательно, силы тока. Выпрямители снабжают счетчиком, контролирующим количество электричества Q , и после достижения заданного значения Q (достижения нужной толщины, массы) электроосаждение металла прекращается отключением выпрямителя. Выпрямительные агрегаты оборудуют также таймерами, и программными устройствами, позволяющими вести процесс осаждения металла по программе (например, заданное время при определенной плотности тока) [12]. Толстые слои металла можно получать реверсом тока, изменением отношения катодного и анодного периода или наложением переменного тока на постоянный. Схемы таких устройств описаны в работе [18].

Цех гальванопластики должен включать отделение механической обработки копии. В зависимости от сложности изделия, его формы и назначения выполняют различные операции механической обработки. Так, в производстве грампластинок основными механическими операциями при обработке матриц (копий с оригиналов) являются: отделение матрицы от оригинала (разъем); вырубка центрального отверстия; обрезка по внешней окружности; шлифование матрицы со стороны наращивания; выдавливание на прессе необходимого профиля.

Для отделения матрицы от оригинала (разъем) при изготовлении медных матриц разъем выполняют вручную после предварительного освобождения формы с копией от дендритов на токарном станке. При изготовлении никелевых матриц разъем выполняют на специальном приспособлении. Оригинал с матрицей надевают центровым отверстием на шпенок вращаемой вручную планшайбы. Напильником по месту срачивания делают насечку глубиной около 0,01 мм, равной толщине слоя затяжки оригинала никелем. Между матрицей и оригиналом, в месте насечки, вводят специальный режущий инструмент, круговым движением которого прорезают замок по всей окружности; при этом матрица отделяется от оригинала. Такой способ разъема позволяет сохранить диаметр оригинала. Для отделения оригинала от матрицы можно применять и вакуумный способ.

Вырубка центрального отверстия — ответственная операция, от точности выполнения которой зависит в дальнейшем звучание грампластинки. В связи с этим вырубку выполняют на специальном станке эксцентрикового типа, оборудованном штампом вырубki центрального отверстия.

Для обрезки круглой копии в качестве режущего инструмента используют роликовые ножи.

Шлифование нерабочей стороны матрицы выполняют на станке с вращающейся планшайбой, расположенной в вертикальной плоскости. Для шлифования применяют шлифовальные шкурки

на тканевой основе. Производительность станка 30—40 шт/ч, мощность электродвигателя 1,4 кВт, частота вращения планшайбы $46,7 \text{ с}^{-1}$.

Успешно применяют полуавтоматический станок для шлифования нерабочей стороны никелевых матриц. Матрицу крепят в пресс-форме не только в центре, но и по периферии специальным кольцом. Для этого матрице придают определенную конфигурацию на гидрпрессе специальным обжимным штампом.

Разъем, отделение копии от формы — очень важные операции в технологии механической обработки. Применяют различные способы отделения копии от формы: механический, вакуумный, пневматический; используют расклинивающий эффект, различие температурных коэффициентов линейного расширения, явления термоудара.

Для отделения копии от формы применяют специальный нож, выдавливание копии или формы ручными, гидравлическими приспособлениями или разрывной машиной. Текстильные сетки с цилиндрических форм снимают надавливанием при перемещении вдоль цилиндра деревянного инструмента одновременным вращением формы с копией при подаче горячей воды. При отделении мелких изделий от поверхности формы применяют липкую ленту или магнит. Разрушаемые формы растворяют или расплавляют, пластмассовые — растворяют в соответствующих растворителях или извлекают после нагревания.

К механическим операциям следует отнести крепление копии в обойме или изделия кольцами, вставками, болтами, центрами; эпоксидными и другими клеями, расплавом ЦАМ; пайкой.

ГЛАВА 7

ТЕХНИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В ПРОМЫШЛЕННОЙ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКЕ

Соблюдение технологии гальванопластики в производственных условиях — основа выпуска качественной продукции. Наложенный технический контроль обеспечивает соблюдение технологии. Технический контроль осуществляют на стадиях подготовки производства, непосредственно в процессе изготовления изделия, при приемке готовой продукции.

Подготовка производства включает: входной контроль сырья и материалов; проверку исправности выпрямителей, насосов, элементов автоматики, механизмов вращения катодов и перекачки электролитов, рабочего состояния элементов оснастки и т. д.; химический анализ электролитов и растворов; очистку электролитов и растворов от примесей, осмотр катодов селективной электрохимической очистки.

Изготовление изделия (копии) состоит из следующих операций: контроль размеров формы по чертежам; монтаж формы в подвеске; оценка качества обезжиривания методом смачивания поверхности формы; установление параметров режимов наращивания (i_k , t_k , τ), частоты вращения, качения катодной штанги, скорости перекачивания и т. д.; корректирование концентрации веществ (влияющих на поверхностное натяжение, напряжения в покрытии) по количеству электричества; периодическое изменение pH и поддержание его величины в заданных пределах; выполнение при необходимости экспресс-анализа (на σ , γ и механические характеристики слоев металлов); отделение копии от формы (эту операцию следует выполнять с особой осторожностью, чтобы не нанести на копию дефектов механического характера).

Оценка качества изделия (копии) состоит в контроле размеров копии по чертежам и контроле основных физико-механических и других характеристик копии, определяющих ее работоспособность в будущем изделии.

7.1. КОНТРОЛЬ РАБОЧЕГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рабочее состояние электролита определяется: составом электролита; pH; t_k ; анодным и катодным выходом по току; поверхностным натяжением; вязкостью; электрической проводимостью;

рассеивающей способностью; внутренними напряжениями в покрытии; содержанием органических и неорганических примесей.

В зависимости от интенсивности и продолжительности работы устанавливают определенный график выполнения анализа электролита по основным компонентам и примесям, контроля напряжений и других характеристик.

Основные компоненты сернокислого и сульфаминовокислого электролитов — соли никеля, хлориды никеля или натрия, борная кислота. В качестве специальных добавок можно вводить сахарин, дисульфокислоты нафталина, ПАВ и др.; примесями могут быть ионы железа, меди, свинца, цинка, олова, сурьмы и др.

Содержание никеля определяют фотоколориметрическим, объемным, трилонометрическим, весовым, полярографическим, амперометрическим методами, содержание борной кислоты — потенциометрическим титрованием раствором едкого натра (0,1 моль/л). Влияние никеля устраняют одним из способов: осаждают никель в виде гидроокиси едким натром, борную кислоту титруют в присутствии маннита; связывают никель в комплекс трилоном Б; связывают никель в комплекс щавелевокислым натрием.

Для определения содержания хлоридов осаждают хлор избытком титрованного раствора нитрата серебра, избыток которого титруют роданидом аммония в присутствии железоаммонийных квасцов.

Сульфаминовокислый электролит при нагревании с концентрированной серной кислотой разрушается, образуя сульфат аммония. Последний разлагают под действием едкого натра при нагревании; выделившийся при этом аммиак связывают серной кислотой. По расходу серной кислоты вычисляют содержание азота в электролите.

Вследствие гидролиза сульфаминовой кислоты в электролите присутствуют ионы аммония вместе с эквивалентным количеством сульфатных ионов. Ионы аммония из электролита выделяют, воздействуя щелочью на сульфаминовокислый электролит при нагревании. Выделившийся аммиак отгоняют в приемник с серной кислотой, взятой в избытке. Затем избыток кислоты оттитровывают щелочью. По количеству израсходованной серной кислоты вычисляют содержание ионов аммония.

Содержание сульфат-ионов определяют осаждением хлористым барием и взвешиванием прокаленного осадка, ионов металлов примесей — специальными аналитическими микрометодами (спектральный анализ, фотоколориметрия и др.), сахарина — методом, основанным на экстрагировании сахарина этилацетатом и последующим титрованием щелочью с индикатором бромкрезоловым пурпуровым.

Для измерения pH никелевых электролитов в заводских лабораториях и гальванических цехах широко используют pH-метры.

Поверхностное натяжение на границе электролит—воздух служит косвенной характеристикой смачивающей способности по-

верхности форм электролитом. Чем меньше поверхностное натяжение, тем больше смачивающая способность и, вследствие этого, меньше вероятность образования питтингов в осадках. Поверхностное натяжение электролита определяют сталагмометром. Метод основан на экспериментально установленном положении, что капля, медленно отрывающаяся под действием силы тяжести от кончика вертикальной трубки, тем больше, чем больше поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле

$$\gamma = \gamma_0 d n_0 / (d_0 n),$$

где γ , d и n — поверхностное натяжение, плотность и число капель исследуемого электролита (d определяют пикнометром); γ_0 , d_0 и n_0 — поверхностное натяжение, плотность и число капель стандартной жидкости (дистиллированной воды); значения γ_0 и d_0 принимают по справочным данным.

Напряжения, возникающие в покрытиях металлов, принято разделять на три рода.

Напряжения 1-го рода (макронапряжения) возникают на расстоянии от поверхности до 1 мм, т. е. охватывают несколько кристаллитов, постоянных по размерам и направлению. В зависимости от направления действия различают напряжения сжатия и напряжения растяжения.

Напряжения 2-го и 3-го рода являются микронапряжениями. Напряжения 2-го рода существуют в пределах одного кристаллита, постоянны по величине и направлению; в разных кристаллитах эти напряжения неодинаковы. Напряжения 3-го рода возникают в пределах кристаллической решетки. Непосредственно измерить напряжения невозможно, поэтому контролируют изменения формы и физических свойств осаждаемого металла.

Существуют разнообразные методы измерения напряжений, основанные главным образом на измерении деформации образца в результате сжатия или растяжения металла при электроосаждении. Один из основных методов — измерение деформации гибкого катода, причем деформацию определяют по прогибу и радиусу кривизны свободного конца катода.

Деформацию гибкого катода определяют в термостатируемой ячейке. В качестве катода используют медную фольгу толщиной до 50 мкм, одна сторона которой изолирована клеем БФ-2. В процессе осаждения металла (плотность тока 3 А/дм²) под действием напряжений, возникающих в осадке, происходит изгиб катода, фиксируемый микроскопом.

Напряжения, Па

$$\sigma = E h_k z / (3 h l^2),$$

где E — модуль упругости (для меди $E = 1,23 \cdot 10^4$ ГПа); h_k — толщина катода, м; z — прогиб конца катода, м; h — толщина слоя покрытия, м; l — длина покрываемой части катода, м.

В практике для определения напряжений широко используют спиральный контрактор с помощью которого определяют упругую деформацию спирального катода. Основная часть этого прибора — спирально изогнутая упругая металлическая полоска, служащая катодом. Длительное использование контрактора показало, что он неудобен в работе из-за сложности настраивания перед работой и необходимости специального изготовления спиралей. Для экспресс-анализа более подходящим является метод гибкого катода.

При измерении рассеивающей способности электролитов в прямоугольной ячейке анод располагают параллельно одной из сторон ячейки, а катод — под углом 45° к поверхности анода на некотором расстоянии от него. Рассеивающую способность оценивают по отношению толщины осадка, полученного на ближайших к аноду участках катода, к толщине осадка на участках, удаленных от поверхности анода.

При электролизе протекают побочные электрохимические и химические реакции, снижающие или повышающие выход по току $ВТ = (m_{\text{оп}}/m_{\text{т}}) 100 \%$, где $m_{\text{оп}}$ — масса вещества, выделившегося при опыте; $m_{\text{т}}$ — масса вещества, рассчитанная по закону Фарадея.

Для кулонометрических исследований медный электролит состоит из 125 г/л CuSO_4 и 50 г/л H_2SO_4 ($d = 1,84$ г/см³) и 50 см³/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($i_k = 0,2 \dots 2$ А/дм²). Состав серебряного электролита (г/л): AgCN 40; KCN 60; K_2CO_3 30; KCN свободный 40 ($i_k = 1$ А/дм²; $t_s = 20 \dots 25$ °С).

Удельную электрическую проводимость электролита определяют с использованием электрического моста в сосуде с плоскими платиновыми электродами. После измерения сопротивления стандартного раствора KCl (0,1 моль/л) постоянную сосуда C_k находят по уравнению $C_k = R_{\text{KCl}} \kappa_{\text{KCl}}$, где R_{KCl} — измеряемое сопротивление; κ_{KCl} — удельная электрическая проводимость (справочные данные). Затем определяют сопротивление R_x исследуемых растворов и вычисляют соответствующее значение удельной проводимости $\kappa_x = C_k / R_x$.

Поляризационные измерения выполняют при помощи потенциостата. Поляризационные кривые снимают методами ступенчатого (квазистационарные) и непрерывного (потенциодинамические) изменения потенциала электрода. Поляризационные измерения эффективны при оценке работоспособности анодов.

7.2. ОЧИСТКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ

В технологическом процессе важное значение имеет очистка растворов и электролитов [40]. Это связано с тем, что наращивают, как правило, толстые слои металлов, и посторонние включения могут привести к значительным нарушениям геометрических размеров копий, изменению их физико-механических свойств, химической активности и структуры.

В производстве видео- и компактдисков электролит никелирования (предварительная затяжка) должен содержать частицы размером меньше 0,2 мкм. Электролит непрерывно фильтруется через активированный уголь. Воздух в помещении должен быть чистым (в 28,3 л воздуха не более 100 частиц размером 0,5 мкм). Следует придерживаться принципа — постоянно поддерживать высокую степень чистоты электролита и воздуха в помещении (проще контролировать источники внесения загрязнений); в противном случае возрастают затраты на удаление примесей фильтрацией.

Принято различать неорганические, органические и газообразные примеси. Ниже указаны пути попадания в электролит различных примесей:

неорганические примеси — с водой в виде солей жесткости; с солями и реактивами, содержащими примеси; в результате коррозии стенок ванны, анодов, катодных штанг, подвесок и т. д.; после обезжиривания, декапирования и промывки формы; в результате образования анодного шлама (твердые частицы, заносимые воздухом, или образовавшиеся при электролизе);

органические примеси — с маслом после профилактического ремонта механизмов; с анодными корзинами, недостаточно хорошо обезжиренными; при использовании новых ванн, новых лаковых покрытий, соприкасающихся с электролитом; при случайном введении органических соединений и масел; с воздухом, подаваемым для перемешивания электролита; с блескообразователями, смачивателями; при использовании органических буферных соединений;

газообразные примеси — выделяющийся водород на катоде; растворенный воздух при нагревании электролита; воздух при перекачивании и циркуляции электролита; двуокись углерода, образующаяся при подкислении ванн с карбонатами.

Фильтрация. В современной технологии электролиты никелирования подвергают эффективной очистке от взвешенных частиц в фильтр-прессах различной конструкции. Для фильтрации применяют фильтры любых типов и размеров, например фильтры в виде набора дисков (между которыми проложены фильтровальная бумага и ткань), а также патронные и мешочные фильтры. Каждая конструкция фильтра имеет свои преимущества и недостатки. Конструкции планфильтров и патронных пресс-фильтров описаны в гл. 6.; мешочные фильтры представляют собой каркас любой формы, обтянутый пористой тканью (например, хлориновой), или просто мешок из ткани, установленный в потоке электролита.

Планфильтры характеризуются большой поверхностью фильтрации. Пористость (≈ 1 мкм) зависит от качества применяемой бумаги. Мешочные фильтры позволяют вести фильтрацию с активированным углем и обладают большой адсорбционной способностью. Недостатки этих фильтров — повышенная пористость, затрудняющая задержку очень мелких частиц, и незначительная

(по сравнению с объемом) поверхность фильтрации. Патронные фильтры по своим эксплуатационным характеристикам занимают промежуточное место между планфильтрами и мешочными.

В процессе фильтрации должно быть исключено попадание воздуха на изделие во избежание образования пористых осадков с питтингом и дендритами.

Пропускная способность фильтра должна быть не менее двух-трех объемов электролита в час. Фильтр рассчитывают так, чтобы максимально допустимое давление (для данного фильтра) достигалось не раньше чем через 1 день после начала работы. Следовательно, для данной гальванической установки нужно подбирать производительность насоса и рабочую поверхность фильтра. При недостаточной поверхности фильтра нецелесообразна ускоренная фильтрация. При производительности насоса 1000 л/ч поверхность фильтра должна составлять 0,25—0,50 м².

В качестве фильтрующего материала используют активированный уголь, кизельгур, обрезки нейлона (перлона), древесный уголь и др. Фильтрацию могут обеспечить хлопья асбеста в смеси с хлопьями целлюлозы, которые дают компактное и ровное покрытие фильтра, большую фильтрующую поверхность. Как правило, на 1 м² фильтрующей поверхности требуется 100—200 г асбеста. Асбест не обладает адсорбционными свойствами, но перекрывает поры бумаги и фильтрующей ткани, уменьшая их, способствует задержке взвешенных в электролите мелких частиц. Хлопья целлюлозы редко используют отдельно. Ее преимущество — возможность фильтрации электролита, содержащего фтор.

Обработка активированным углем. Благодаря очень высокой «внутренней» поверхности (500—1500 м²/г) активированный уголь обладает большой адсорбционной способностью. В связи с этим его, как правило, применяют при фильтрации электролита в качестве адсорбента главным образом органических загрязнений, попадающих в электролит с маслами, жирами и продуктами распада антипиттинговых добавок, выравнивающих (снижающих) напряжения в покрытии.

Применяемые активированные угли должны быть подвергнуты предварительной обработке: тщательно промыты в кислоте для освобождения от сульфидов и щелочей; отмыты от кислоты (для водяного экстракта угля pH = 5 ... 6); очищены от мелких фракций, которые могут попадать в электролит через фильтр (через сито 300 должно проходить не более 60 % угля). Количество активированного угля не должно превышать 200—400 г на 1 м² поверхности фильтра. Следует учитывать, что не все вещества одинаково хорошо поглощаются углем; одни вещества не поглощаются углем, другие — поглощаются только определенными видами угля.

В каждом случае проводят предварительные испытания с определением не только марки угля, но и его количества. При недостаточном количестве угля возможна адсорбция ценных органи-

ческих добавок, а вредные продукты разложения могут оставаться в электролите.

Иногда для определенного электролита используют смесь различных видов активированных углей, одни из которых дают эффект при $pH = 10$ и не дают эффекта при $pH \sim 3$, а другие не адсорбируют органические добавки, но хорошо адсорбируют продукты их распада.

Обработка электролита эффективна при количестве активированного угля 2—5 г/л (иногда 10—12 г/л) и температуре 50—60 °С. Однако на практике установлено, что более эффективна трех- или даже четырехкратная обработка электролита меньшим количеством (2—3 г/л) активированного угля.

В рабочей ванне очистку углем не применяют во избежание загрязнения электролита углем и образования в связи с этим шеховатых дендритообразных осадков.

Для эффективного отделения частиц угля фильтрующие ткани выбирают достаточно плотные, бумагу — малопористую. После обработки электролита активированным углем следует убедиться в отсутствии в отфильтрованном электролите угольной пыли. Для этого 0,5 л электролита медленно фильтруют через фильтровальную бумагу. При наличии на бумаге черных точек и полос фильтрацию электролита повторяют.

Фильтрация улучшается при добавлении к углю 1—3 г/л кизельгура; это особенно рекомендуется при использовании значительных количеств активированного угля (более 10 г/л). Характеристики некоторых активированных углей (АУ) приведены в табл. 146 [11].

При исследовании углей были выбраны вещества с различной молекулярной массой, принадлежащие к различным группам органических соединений: метилоранж (диазосоединение), сахарин, *n*-толуолсульфамид (сульфопроизводные ароматического ряда) и элементарный иод, а также водная вытяжка из винипласта.

Таблица 146

Характеристики активированных углей

АУ	Насыпная масса, г/см ³	Содержание, %, фракция размером, мм		
		2	2—3,5	3,5
АР-3	0,50	0,4	89,1	10,5
АГС-4	0,48	0,1	68,8	31,1
АГ-3	0,60	60,5	39,5	—
БАУ	0,26	1,0	96,5	2,5
СКТ	0,42	6,0	86,0	8,0

Примечание. АУ практически не набухают в воде, имеют достаточно жесткую структуру, устойчивы в агрессивных средах и при резких перепадах температуры. Все угли тонут в воде, кроме БАУ.

Такие добавки и примеси используют в практической гальванопластике.

Были приготовлены растворы состава (г/л): натриевая соль 4-(диметиламино)-азобензол-4-сульфокислоты (метилоранж) 30 г/л; иод 12,7 г/л и иодистый калий 16,6 г/л. В никелевый сульфаминовокислый электролит, состоящий из 450 г/л никеля сульфаминовокислого, 15 г/л натрия хлористого и 10 г/л борной кислоты ($pH = 3,5$; $t_s = 20$ °С), вводили 0,1 г/л сахарина, 0,1 г/л *n*-ТСА, 0,02—0,5 мл/л оксизетилированного натрия лаурилсульфата (ОНЛС), 0,02—0,5 мл/л добавки «Прогресс» (состоящей из смеси натриевых соединений сернокислых эфиров вторичных спиртов), 25 г/л стружки винипласта.

В табл. 147 приведены данные, характеризующие адсорбционную способность АУ по метилоранжу, сахарину и иоду, а также напряжения σ в покрытиях, осажденных из электролита с сахаринном и *n*-ТСА, до и после обработки АУ.

Хорошей адсорбционной способностью по отношению к этим веществам обладают все угли, кроме АГН. Наибольшее количество метилоранжа и иода адсорбируется при первой обработке углем (опыт 1); после каждого из последующих опытов адсорбционная способность АУ по метилоранжу уменьшается. Количество поглощенного сахарина возрастает с увеличением числа опытов. Данные об изменении σ подтверждают, что АУ хорошо адсорбируют сахарин, но недостаточно полно удаляют *n*-ТСА.

При эксплуатации ванн из винипласта замечено, что электролит экстрагирует органические вещества, которые приводят к растрескиванию покрытий. Для проверки 25 г стружки винипласта погружали в 1 л электролита, нагретого до 60 °С, выдерживали 70 ч, при этом $\sigma = 0,02$ ГПа. Затем вводили 10 г/л угля БАУ, фильтровали и вновь измеряли σ ; при этом $\sigma = 0$. Это свидетельствовало о том, что продукты экстракции из винипласта адсорбируются углем. Для исследования адсорбции ПАВ («Прогресс» и ОНЛС) применяли только уголь БАУ. Поверхностное натяжение растворов с различной концентрацией ПАВ и постоянным содержанием угля не зависит от времени обработки углем. Количество БАУ мало влияет на адсорбцию добавки «Прогресс».

Таким образом, в прикладной электрохимии можно применять все марки исследованных активированных углей, кроме АГН. Активированные угли АГ-3, АГС-4, СКТ, АР-3 выгодно отличаются от широко применяемого в гальванопластике угля БАУ тем, что при погружении в воду они отделяются от мелкой пыли, которая включается в осадки. Производственные испытания угля СКТ показали хорошие результаты; его применение предпочтительно по сравнению с БАУ. Производственными испытаниями угля АР-3 выявлено, что расход его почти в 2 раза больше расхода БАУ и СКТ.

Фильтрация и адсорбция кизельгуром. Кизельгур обладает хорошими фильтрующей способностью и адсорбционными свой-

Данные, характеризующие адсорбционную способность АУ

АУ	Количество, г/л, адсорбированного вещества при включениях в состав электролита (1—5 — номер опыта)							Адсорбционная активность по иоду, %	Значения σ^* , ГПа, при включениях в состав электролита	
	метилоранжа					сахарина			сахарина	л-ТСА
	1	2	3	4	5	1	2			
АГ-3	29,0	28,9	28,3	28,3	27,2	0,52	0,78	56	0,09	0,76
АГС-4	28,5	28,2	25,5	25,5	25,0	0,54	0,73	61	0,14	0,08
БАУ	28,0	27,6	26,5	26,0	25,8	0,27	0,50	81	0,16	0,08
СКТ	27,6	27,2	26,4	25,9	25,8	0,78	0,84	83	0,20	0,072
АР-3-1	23,7	22,8	22,8	22,0	22,0	0,64	0,79	59	0,15	0,10
АР-3-2	23,0	21,8	20,4	20,0	20,0	0,54	0,70	60	0,16	0,11
АГН	10,0	7,0	7,0	7,0	6,0	0,33	0,38	25	—	—

* Значения σ для осадков никеля, полученных из сульфаминовокислых электролитов до обработки АУ: без добавок — 0,09 ГПа; с добавкой 0,1 г/л сахарина — 0,06 ГПа; с добавкой 0,1 г/л л-ТСА — 0,06 ГПа.

Примечание. Исходная концентрация метилоранжа 30 г/л, сахарина 0,89 г/л.

* Значения σ для осадков никеля, полученных из сульфаминноокисных электролитов до обработки АУ: без добавок — 0,09 ГПа; с добавкой 0,1 г/л сахарина — 0,06 ГПа; с добавкой 0,1 г/л л-ТСА — 0,06 ГПа.

Примечание. Исходная концентрация метилоранжа 30 г/л, сахарина 0,89 г/л.

ствами (в отношении адсорбции некоторых загрязнений практически не уступает активированному углю). Существует много разновидностей кизельгура, определяемых размерами зерен и степенью чистоты. Кизельгуры, применяемые для фильтрации электролитов, должны быть очень чистыми, полностью освобожденными от железа и органических веществ; количество кизельгура должно быть 100—300 г/м². Нежелательно применять кизельгур тонкого помола, так как при этом срок работы фильтра меньше срока службы кизельгура. Из-за мелкодисперсности кизельгура его частицы проходят через фильтр, вызывая образование шероховатых осадков. В ваннах, содержащих фтор, кизельгур растворяется.

При загрязнении электролита коллоидными веществами рекомендуется обработка кизельгуром. Для этого 1 л электролита с 1—5 г кизельгура в течение 1 ч интенсивно перемешивают, а затем фильтруют.

Обработка перманганатом калия. Эффективность обработки электролита активированным углем повышается при использовании перманганата калия. Последний, являясь сильным окислителем, вступает в реакцию с органическими веществами, превращаясь в окись марганца, которая в момент своего образования является неплохим адсорбентом: $2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Этот вид обработки применяют для электролитов, сильно загрязненных органическими веществами. Процесс обработки ведут в следующем порядке: определяют количество перманганата калия, необходимого для обработки данного электролита (обрабатывают пробу и выполняют расчет); введением серной кислоты доводят pH электролита до 2—3; перманганат калия растворяют в воде и медленно, при постоянном помешивании, вводят в электролит; перемешивают электролит в течение 10—20 мин и вводят 2—5 г/л (иногда 10—20 г/л) активированного угля; после перемешивания в течение 30 мин доводят pH электролита до 5,0—5,5 введением кипящего раствора карбоната никеля (при этом осаждаются Mn, Fe и другие примеси); отстаивают раствор, декантируют и фильтруют.

Обработку перманганатом калия рекомендуют только при необходимости, установленной предварительными испытаниями. Для ряда электролитов (с органическими добавками) обработка перманганатом калия совершенно недопустима, так как в процессе окисления образуются продукты разложения, не адсорбируемые углем.

Обработка перекисью водорода. Перекись водорода — более слабый окислитель по сравнению с перманганатом калия. Преимущество обработки электролита перекисью водорода состоит в том, что в процессе окисления электролит не загрязняется ионами марганца.

Эффективность обработки перекисью водорода также определяют при предварительных испытаниях. На 1 л загрязненного

электролита, нагретого до температуры 60 °С, добавляют 1—3 мл перекиси водорода (30 %-ной). Через 3 ч добавляют 2—5 г/л активированного угля, тщательно перемешивают, отстаивают; после декантации фильтруют.

Ограничения при обработке никелевых электролитов перекисью водорода и перманганатом калия идентичны.

Сернистый ангидрид применяют, когда активированным углем, перманганатом калия и перекисью водорода или их сочетанием неэффективно обрабатывать никелевый электролит. При этом успешно используют соли сернистой кислоты (сульфиты). Нагревают электролит до температуры 50 °С, снижают pH до ≈ 1 , затем добавляют на 1 л загрязненного органическими веществами электролита не менее 1 г бисульфита натрия (количество бисульфита определяют после предварительных испытаний на отдельной пробе). После этого ванну перемешивают механическим или пневматическим способом до исчезновения запаха SO_2 . Процесс ведут при включенной системе вентиляции.

Обработка газообразным хлором эффективна, так как при этом успешно разрушаются и удаляются органические примеси. Но этот способ применяют редко из-за токсичности хлора.

Реже обрабатывают электролит сернистым барием, каолином, серноокислым железом.

Метод очистки электролита ионообменными смолами пока находится в стадии экспериментов.

Селективный электролиз (обработка электролита током при напряжении ≈ 1 В) — хорошее средство для удаления не только посторонних катионов (Cu, Zn, Fe, Pb), но и органических загрязнений.

При селективном электролизе в качестве катода, на котором создают различную плотность тока, используют железные листы с треугольным гофром длиной 50—100 мм (угол гофра ≈ 60 °С). Целесообразно в установках (ваннах) никелирования предусматривать отдельную ячейку селективного электролиза для непрерывной обработки ванны в процессе работы. В противном случае селективный электролиз следует проводить регулярно.

Ячейка селективного электролиза питается от самостоятельного выпрямителя, снабженного плавным регулятором напряжения для получения на катоде любой плотности тока в пределах 0,001—0,5 А/дм².

Катоды перед загрузкой в ванну обезжиривают и декапируют. Лучше вести очистку на катодах, предварительно покрытых никелем или изготовленных из чистого тонкого никеля.

Большая часть ионов металлов удаляется при $i_k = 0,1 \dots 0,5$ А/дм²; для очистки от органических загрязнений плотность тока меньше (0,01—0,1 А/дм²). Очистка эффективна при удельном количестве электричества 15 А·ч/л. В процессе очистки электролита следят за тем, чтобы ток не прерывался, чтобы загрязнения вновь не попадали в электролит.

Некоторые исследователи предлагают применять при селективном электролизе катод из плоского листового железа, позволяющего полностью использовать поверхность катода для устранения имеющихся загрязнений. Вначале очистку ведут при $i_k = 0,3 \dots 0,5$ А/дм², уменьшая ее в дальнейшем. Плотность тока устанавливают с расчетом на освобождение в первую очередь от примесей максимальной концентрации.

Современные гальванические установки снабжают приспособлениями для автоматического изменения силы тока очистки. Приспособление можно устанавливать на любое напряжение и длительно поддерживать его в режиме, наиболее благоприятном для освобождения от того или иного загрязнения.

На качество селективной очистки влияют различные факторы.

Присутствие различных добавок, особенно органических, при определенной плотности тока ускоряет или, наоборот, замедляет электроосаждение. Так, при высокой концентрации сахараина может уменьшиться скорость осаждения некоторых загрязнений. Гипосульфит натрия может полностью воспрепятствовать осаждению меди и цинка. При высоких концентрациях ПАВ электроосаждение может вообще прекратиться.

С повышением температуры относительное количество устранимого загрязнения возрастает. Перемешивание электролита благоприятствует удалению загрязнений.

Водородный показатель pH электролита существенно влияет на селективную очистку в электролитах, используемых для осаждения различных металлов; пределы изменения pH при выделении примесей могут быть различными.

Селективный электролиз непригоден для очистки никелевых ванн, в состав которых входит кумарин, так как последний при малой плотности тока разлагается.

Количество загрязнений, вызывающих появление некачественных осадков, зависит от применяемых органических добавок. Наиболее вредные примеси в ваннах никелирования: Cu, Zn, Fe, Pb, Cr, Al, Mn, Ca.

Содержание меди в никелевой ванне не должно превышать 0,02 г/л для тонких и 0,01 г/л для толстых отложений. Более высокие концентрации приводят к образованию темных и даже черных шероховатых осадков с дендритами. Влияние концентрации ионов меди на твердость и напряжения в осадке исследовали в электролите, состоящем из 327 г/л никеля сульфаминовокислого (безводного) и 30 г/л кислоты борной (pH = 4,0; $t_s = 49$ °С). Твердость определяли на осадках, полученных при $i_k = 10$ А/дм² и перемешивании, а внутренние напряжения измеряли без перемешивания при $i_k = 2,7$ А/дм².

Ионы меди (до 0,2 г/л) мало влияют на твердость и внутренние напряжения в осадках.

Примеси меди можно удалять из электролита: селективным электролизом при $i_k = 0,4 \dots 0,5$ А/дм² и pH = 3,0 ... 3,5; пере-

Таблица 148

Характеристики осадков при различном содержании ионов

Характеристика	Значение, ГПа, характеристики при наличии иона			
	Fe ²⁺ до 0,5 г/л	Co ²⁺ до 0,5 г/л	Mn ²⁺ до 0,25 г/л	MnO ₄ ⁻ до 0,2 г/л
σ HV	0,02—0,028 2,0—3,2	0,02—0,047 2,0—2,1	0,02—0,019 1,8—3,8	0,02—0,015 —

водом в нерастворимое соединение (в электролит добавляют 5 г/л соды, кипятят, фильтруют, фильтрат охлаждают и подкисляют); обработкой порошкообразным никелем.

Цинк в количестве 0,02—0,06 г/л способствует образованию блестящих осадков, при более высоких концентрациях — дает темные полосатые осадки, при pH > 4 — пористые. Присутствие цинка (0—0,2 г/л) в электролите увеличивает твердость (от 1,8 до 2,4 ГПа) и напряжения в осадке (от 0,026 до 0,029 ГПа). Ионы цинка удаляют: селективным электролизом при $i_k = 0,2 \dots 0,4$ А/дм², предпочтительно при pH = 5,0 ... 5,5; осаждением содой с отделением фильтрацией.

Содержание железа в никелевом электролите не должно превышать 0,05 г/л. При большем содержании железа получают твердые хрупкие растрескивающиеся осадки. Из-за образования гидрата окиси железа в электролите, особенно в ваннах с pH > 4, осадки характеризуются шероховатостью, дендрито- и питтингообразованием, повышенной пористостью. От состава никелевой ванны зависит и максимально допустимая концентрация железа.

Ванны с блескообразователями при низком pH хорошо работают даже при концентрации железа более 1 г/л. С ростом концентрации ионов Fe²⁺ и Co²⁺, Mn²⁺ и MnO₄⁻ напряжения и твердость осадков никеля изменяются (табл. 148).

Ионы железа удаляют: селективным электролизом при $i_k = 0,4$ А/дм²; обработкой ванны при рабочей плотности тока; переводом ионов в нерастворимое соединение. В электролит добавляют 0,1—0,3 мг/л перекиси водорода (переводят двухвалентное железо в трехвалентное), затем введением карбоната никеля доводят pH до 5,0—5,5 и отфильтровывают электролит.

Максимально допустимое количество хрома (VI) 0,005—0,01 г/л. Небольшие количества ионов Cr₂O₇²⁻ или CrO₄²⁻ снижают выход по току никелевых электролитов на 5—10 %. При содержании хрома (VI) 0,1 г/л осаждение никеля прекращается, и на катоде выделяется только водород. В присутствии очень малых количеств хрома осадок становится белым хрупким, обладает меньшей адгезией к основному металлу. В присутствии ионов CrO₄²⁻ и Cr³⁺ резко возрастают напряжения в осадках; твердость растет менее значительно (табл. 149).

Таблица 149

Характеристики осадков при различном содержании ионов хрома

Характеристика	Значения, ГПа, характеристики при содержании иона		
	CrO ₄ ²⁻ до 0,0062 г/л	CrO ₄ ²⁻ до 0,02 г/л	Cr ³⁺ до 0,1 г/л
σ HV	0,01—0,14 —	— 2,0—2,4	0,005—0,075 2,0—2,3

Для удаления шестивалентного хрома рекомендуется добавление в ванну растворимых солей свинца в эквивалентных хрому количествах, затем фильтрация от осадка хромата свинца. Более эффективный способ — перевод бисульфитом натрия хрома (VI) в Cr (III) и удаление последнего селективным электролизом.

Если для приготовления электролита используют жесткую воду, то в нем образуются нерастворимые сульфаты кальция, магния, подобные механическим загрязнениям; поэтому необходимо удаление этих малорастворимых солей.

При содержании в электролите ионов кальция ≈ 14 мг/л осадки никеля получают пористыми, с питтингом.

Влияние ионов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ на твердость и напряжения в осадках отражают данные табл. 150.

Ионы Ca²⁺ удаляют нагреванием электролита до 80 °С и фильтрацией. Не рекомендуется охлаждать электролит, так как вместе с солями кальция может образоваться кристаллический осадок борной кислоты. Частично соли жесткости можно удалять активированным углем.

Ионы калия и натрия не рекомендуется вводить в состав ванн никелирования. В их присутствии снижается коррозионная стойкость осадков, иногда увеличивается шероховатость. Эти ионы способствуют соосаждению основных солей никеля, железа, кобальта, увеличивая склонность осадков к образованию пористости на ранних стадиях осаждения.

Не следует вводить в электролиты блестящего никелирования соли щелочных металлов; во всяком случае, их концентрация не должна превышать 5 г/л.

Таблица 150

Характеристики осадков при различном содержании ионов

Характеристика	Значение, ГПа, характеристики при содержании иона			
	Ca ²⁺ до 1,0 г/л	Mg ²⁺ до 1,0 г/л	Na ⁺ до 1,0 г/л	K ⁺ до 1,0 г/л
σ HV	0,017—0,026 2,1	0,017—0,047 2,0—2,3	0,017—0,022 2,0	0,017—0,028 —

Характеристики осадков при различном содержании ионов олова и свинца

Характеристика	Значение, ГПа характеристики при содержании иона		
	Sn^{2+} до 1,0 г/л	$\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ до 0,4 г/л	Pb^{2+} до 1,0 г/л
σ HV	0,017—0,02 2,0—2,5	0,017—0,065 —	— 2,0—4,0

Введение в электролит 1 г/л сернокислого алюминия вызывает образование осадка. Гидроксид алюминия способствует получению шероховатых, пятнистых и черных осадков никеля.

Электролиты очищают от алюминия повышением pH до 5,0—5,5; для этого вводят карбонат никеля и фильтруют.

Аммоний — одно из основных загрязнений электролитов, особенно сульфаминовокислых, при гидролизе иона NH_4SO_3^- с образованием иона NH_3 . Соли аммония в количестве 0,3—1,0 г/л вызывают осаждение блестящего никеля. С увеличением их содержания увеличивается твердость, а при их содержании 5 г/л осадок теряет блеск и становится хрупким. Частично ионы аммония удаляют нагреванием электролита.

При наличии свинца получают хрупкие и шероховатые никелевые осадки, поэтому его введение в электролит не допускается. Малорастворимые сульфаты свинца действуют как механическая примесь. Олово и свинец влияют на твердость и напряжения в осадках (табл. 151). В присутствии ионов Sn^{2+} и Pb^{2+} твердость осадков увеличивается, а напряжения возрастают; особенно нежелательно включение в осадки Sn^{4+} . Ионы свинца и олова удаляют из электролита селективным электролизом.

При содержании мышьяка 0,1 г/л получают осадки никеля с темными полосами, а при содержании 0,2 г/л — хрупкие, губчатые. Наиболее предпочтительный метод удаления мышьяка — селективный электролиз.

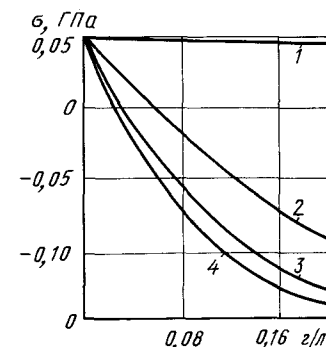
Азотнокислые соединения даже в небольших количествах дают темные и губчатые отложения никеля. Нитрат-ионы увеличивают твердость и напряжения в осадках, особенно при концентрациях больше 0,5 г/л. Для удаления нитратов ванну подкисляют и прорабатывают при максимально возможной силе тока; при этом нитраты переходят в гидроокись аммония.

Так как удовлетворительных способов очистки никелевого электролита от аммония нет, загрязнение электролита нитратами недопустимо.

Ион PO_4^{3-} (концентрация 1 г/л) вызывает образование пятнистых и, в некоторых случаях, сыпучих осадков никеля. Присутствие в электролите ионов PO_4^{3-} мало влияет на твердость и напряжения в никелевых осадках, полученных из сульфаминово-

Рис. 129. Зависимость внутренних напряжений в никелевых покрытиях от концентрации анионов, содержащих серу:

1 — SO_4^{2-} ; 2 — $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$; 3 — S^{2-} ; 4 — SO_3^{2-}



кислых электролитов. Для удаления фосфатов в электролит добавляют одновременно в эквивалентных количествах хлорное железо и карбонат никеля. Электролит энергично перемешивают. При $\text{pH} \approx 6$ осаждают фосфат никеля, который отфильтровывают.

В присутствии анионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, S^{2-} и SO_3^{2-} чаще всего получают матовые осадки в сернокислых и сульфаминовокислых электролитах никелирования. При значительных концентрациях этих ионов получают хрупкие осадки, отделяющиеся от основного металла. Указанные ионы являются источником серы, попадающей в никелевые покрытия. На рис. 129 показано влияние анионов, содержащих серу, на напряжения, возникающие в никелевых покрытиях; особенно сильно действуют на свойства никеля анионы $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, S^{2-} и SO_3^{2-} . Удовлетворительных способов удаления этих анионов из электролита нет; по-видимому, для этой цели необходима длительная обработка электролита при $i_k = 0,1 \dots 0,5 \text{ А/дм}^2$.

Загрязнение никелевых электролитов ионами кремниевой кислоты SiO_3^{2-} приводит к образованию пятнистых или полосатых осадков никеля. Действенных средств для удаления анионов кремниевой кислоты не известно.

Органические загрязнения приводят к возникновению в осадках никеля многих дефектов, таких как полосы, пористость, хрупкость и др. Органические примеси полностью удаляют непрерывным селективным электролизом при плотности тока 0,01—0,1 А/дм² или очисткой активированным углем. В табл. 152 указан выход по току и описан внешний вид никелевых осадков, получаемых из электролитов с различным содержанием вредных примесей.

Очистка электролитов меднения заслуживает столь же большого внимания, как и очистка электролитов никелевания. Автору, к сожалению, не известны такого рода работы. Можно сослаться на регенерацию электролитов меднения электролитического рафинирования. Предельно допустимые концентрации примесей в электролите рафинирования в виде ионов (г/л): никель 20—30; железо 20—30; цинк 30; хлор 0,5; висмут 1,5; сурьма 0,1. Опыт показывает, что небольшие концентрации ионов никеля (до 30 г/л) существенно не влияют на свойства меди. Более того, медные осадки становятся более гладкими, ровными.

При длительной эксплуатации медные электролиты подкисляются, медь осаждается хрупкой, крупнокристаллической. В этом

Катодный выход по току и внешний вид осадков, полученных из сульфаминовокислых электролитов с различными примесями

Примесь	Концентрация, г/л	Выход по току, %	Внешний вид осадков
Нитраты	0—1,0	100—68	Темные с полосами; возможен мелкий пitting Пористость, шероховатость, полосы, крупный пitting Улучшение блеска, полосы; значительный пitting Трещины, шелушение, вздутия, пitting, полосы
Фосфаты	0—1,0	100—82	
Хром трехвалентный	0—0,1	100—95	
Хром шестивалентный	0,07	100—57	
Натрий, калий, кальций, магний	0—1,0		Серо-матовые; мелкий пitting, легкие полосы, шероховатость в присутствии кальция
Кобальт	0—0,5 10,0		Полублестящие при высоких концентрациях; легкие полосы пitting
Железо двухвалентное	0—0,5 5—30 30	100—98	Легкие полосы Полублестящие Темно-серые
Калия перманганат	0—0,2	100—97	Темно-серые; полосы, шероховатость, пitting
Олово, свинец	0—0,5 0—1,0	100—98	Легкие полосы; небольшой пitting
Цинк, медь	0—0,2	100—98	
Аммоний	0—0,5 *	100—96	Темно-серые; полосы при высоких концентрациях, пitting Полублестящие до блестящего; шероховатость, легкие полосы Полублестящие
Сера (SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	0—0,2	100—98	
Сульфаты		—	

* моль/л.

случае электролит несколько раз пропускают через реакционную башню, заполненную обрезками или гранулами меди; противоток подают воздух с паром. В этих условиях происходит реакция $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. В результате электролит становится практически нейтральным. По-видимому, описанный процесс можно реализовать в небольших установках, расположенных непосредственно в цехе гальванопластики. Электролит меднения следует подвергать фильтрации (в пресс-филт্রে), очистке активированным углем, селективному электролизу при $i_k = 0,001 \dots 0,05 \text{ А/дм}^2$.

7.3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ФОРМ И КОПИЙ

На практике методы контроля выбирают в зависимости от назначения, условий эксплуатации и материалов формы и копии.

Применяют следующие виды контроля: физико-механические, электрические, магнитные, коррозионные, теплофизические, оптические, структурные, по внешнему виду, геометрических размеров. Как правило, проверяют самое важное эксплуатационное качество копии. Так, для матриц в промышленности грампластинок наиболее важны физико-механические характеристики, в частности деформация (число перегибов), внешний вид; для многих фольг — электрическая проводимость и толщина; для сеток электроритив — твердость, износостойкость и толщина; для параболических зеркал — отражательная способность, внешний вид; для пресс-форм — твердость, износостойкость, постоянство геометрических размеров; для магнитных пленок — магнитные свойства, толщина; для предметов искусства — внешний вид, сочетание цветов.

Для обеспечения высокого качества продукции в гальванопластике контролируют каждое готовое изделие по внешнему виду осмотром при дневном или искусственном освещении (освещенность $\approx 1000 \text{ лк}$). Используют лупу (увеличение 5—10) или микроскоп (увеличение 30—100) со специальным столиком. При этом контроле отбраковывают изделия с грубыми дефектами.

Среднюю толщину копии определяют в зависимости от массы. Метод позволяет достаточно точно и быстро при помощи весов контролировать поток изделий без каких-либо повреждений. В отдельных случаях для измерения толщины применяют толщиномер с индикатором часового типа, делают поперечный шлиф. В настоящее время ширину проводников микросхем, канавок грампластинок, элементов компактдисков и др. определяют переводением рисунка на экран (рис. 130).

Эксцентриситет для круглых плоских изделий проверяют на специальных оптических приборах. Этот вид контроля распространен в производстве грампластинок.

Диаметр круглого плоского изделия, трубы и т. д. контролируют линейкой-шаблоном, штангенциркулем. Для отверстий не-

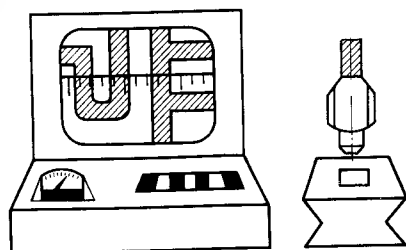


Рис. 130. Схема устройства для контроля линейных размеров проводников

большого диаметра изготовляют пробки-шаблоны. Криволинейные поверхности проверяют шаблонами.

Твердость копий измеряют обычными приборами.

Испытания на растяжение проводят на разрывной машине. При плавном увеличении нагрузки происходит деформация образца вплоть до разрыва. На диаграммной ленте автоматически вычерчивается кривая, отражающая зависимость между нагрузкой и вызываемой ею деформацией. По полученной кривой определяют предел прочности, предел текучести, относительное удлинение, поперечное сужение.

Испытания на деформацию при перегибе проводят на приборе НГ-1-2 и оценивают ее числом перегибов.

Испытания на износостойкость проводят на приборе, обеспечивающем возвратно-поступательное движение образца. Трущаяся пара представляет собой стальной или латунный диск диаметром 15 мм с нанесенным на него покрытием, который перемещается по неподвижной плоскопараллельной пластине. Для создания нагрузки на образец используют съемную гирю. Износостойкость осадка определяют по времени истирания образца и оценивают по потере его массы.

При необходимости определяют антифрикционные характеристики слоев металлов: износостойкость, прирабатываемость, способность выдерживать удельные нагрузки и работать без смазочного материала; коэффициент трения, способность противостоять схватыванию или заеданию, сопротивляться циклическим контактным и динамическим ударным нагрузкам.

Предел выносливости определяют по методикам, принятым для стальных образцов без покрытий.

Методы определения прочности сцепления электроосажденных слоев металла к детали основаны на определении силы, необходимой для отрыва этих слоев.

Для определения шероховатости используют профилограф-профилометр; пределы измерений 0,1—1000 мкм.

Удельное электрическое сопротивление измеряют на покрытии, отделенном от основы, и вместе с основой.

Количественно коррозионную стойкость оценивают наиболее простыми показателями; временем появления первого коррозионного очага и числом коррозионных центров на единице поверхности; изменением механических свойств, электрического сопротивления, отражательной способности; потерей массы образца изменением толщины). Важен правильный выбор соответствующей

шей коррозионной среды, обеспечивающей приемлемую длительность испытаний.

Для контроля пористости наиболее распространен метод обнаружения пор с использованием реактивов, образующих с основным металлом окрашенные соединения. Железосинеродистый калий (красная кровяная соль) применим для определения пористости медных, никелевых, хромовых, оловянных, свинцовых, серебряных и золотых покрытий. Для определения пористости никелевого слоя на меди фильтровальную бумагу пропитывают раствором железосинеродистого калия (10 г/л) и хлористого натрия (20 г/л) (время выдержки 10 мин). В местах пор на фильтровальной бумаге появляются красные бурые точки. Слой никеля считают достаточно беспористым, если на 1 см² поверхности приходится не более четырех пор.

Блеск покрытий проще всего оценивать визуально по эталонам. Изготавливают 10 эталонов — от матового до зеркального; степень блеска оценивают по номеру эталона.

Рентгеноструктурные методы используют для оценки параметров решетки, размеров блоков когерентного рассеяния, микронапряжений, числа дислокаций, выявления новых фаз в результате отжига.

Для металлографических исследований используют электронный и оптический микроскопы. С их помощью определяют характер и морфологию кристаллитов, строение поперечного среза осадков, непосредственно измеряют кристаллиты, выявляют поры, трещины, посторонние включения.

Шлифы поперечного среза готовят следующим образом. Образец длиной 50—60 мм и шириной 10 мм армируют эпоксидной смолой. Грубой шкуркой снимают первые слои, после чего шлифование продолжают мелкой наждачной бумагой, затем сукном с пастой ГОИ и окончательно шлифуют мягкой шерстью. Травление никелевых образцов выполняют в растворе, состоящем из равных объемов азотной (плотность 1,49 г/см³) и уксусной (98 %-ной) кислот; время травления 10 с.

7.4. ВИДЫ ДЕФЕКТОВ ФОРМ И КОПИЙ

При металлизации неметаллических форм и изготовлении копии возможны дефекты различной природы вследствие загрязнения растворов электролитов и отклонений от технологического режима (табл. 153).

Указанные в табл. 126 дефекты характерны для никелевой гальванопластики. С небольшими отклонениями они могут сопутствовать осаждению толстых слоев меди, серебра, сплавов Ni—Fe, Ni—Co.

Дефект	Причина возникновения
Металлизация неметаллических форм	
Отслаивание никеля, меди, серебра от поверхности формы	Плохое обезжиривание; попадание на поверхность капелек жира; недостаточно эффективное травление поверхности
Неполное покрытие поверхности неметаллической формы никелем, медью, серебром	Устаревание раствора сеисбилизации; жировые пятна на поверхности; плохое обезжиривание
Цвета побежалости, неравномерность блеска, например на серебряном слое	Присутствие в растворе ионов Fe^{2+} , $S_2O_3^{2-}$, маслянистых высокомолекулярных органических веществ
Изготовление никелевых копий с никелевых форм	
Полное или частичное сращивание копии и формы	Отсутствие разделительного слоя; неправильное подключение источника тока при электрохимическом обезжиривании; недостаточная концентрация бихромата калия в растворе для нанесения разделительного слоя; низкое значение pH электролита ($pH < 3$)
Питтинг	Отклонение pH от требуемых значений ($3 < pH < 4,5$); загрязнение электролита органическими веществами и катионами посторонних металлов (Cu, Fe, Zn и др.); недостаток в электролите борной кислоты; пассивация анодов, недостаточная концентрация в электролите ионов хлора; поступление к катоду пузырьков воздуха совместно с электролитом (при неисправности фильтр-пресса и неправильной его сборке); недостаточное количество ПАВ
Затекание электролита между копией и формой	Плохая подготовка поверхности оригинала; высокие напряжения в осадках; пористость пленки никеля; механические нарушения целостности никелевой пленки затяжки при монтаже формы в подвеске
Вздутие, шелушение никелевого слоя	Некачественная подготовка поверхности оригинала (плохое обезжиривание, затравленность и др.); обильное выделение водорода на катод; загрязненность никелевой ванны и ванны электролитического обезжиривания ионами железа; завышенное значение pH электролита ($pH > 4,5$); высокая плотность тока при низкой температуре электролита

Дефект	Причина возникновения
Расслоение никелевых форм и копий	Прерывистый ток в процессе наращивания; некачественное выполнение операции декапирования; длительное пребывание оригинала с никелевой пленкой на воздухе; нарушение правил монтажа
Образование гофр — смещение никелевого слоя относительно формы, внешние проявляющиеся в образовании волнообразного осадка	Некачественная подготовка поверхности формы (плохое обезжиривание, передержка в оксидирующем растворе); отклонение pH от требуемых значений ($pH > 5$ — в ваннах затяжки оригиналов, $pH < 3$ — в ваннах интенсивного наращивания); нарушение режима на начальных стадиях наращивания
Грубый, шероховатый осадок никеля, дендриты	Загрязнение электролита посторонними катионами (Cu, Fe, Zn, Pb), взвешенными частицами; завышенное pH электролита ($pH > 4,5$); несоответствие плотности тока температуре электролита; недостаточное количество ПАВ
Пятна и полосы	Наличие в никелевом электролите ионов Cu, Zn, Fe и др.; некачественная подготовка поверхности оригинала, загрязнение ванны электролитического обезжиривания катионами металлов (Fe, Cu); нарушение режима обезжиривания
Коробление	Высокие напряжения в покрытии, вызванные загрязнением электролита посторонними катионами (Fe, Zn, Cu) и органическими примесями; нарушение режимов электроосаждения
Хрупкий никель	Присутствие в электролите органических и неорганических примесей, главным образом содержащих серу; нарушение протекания анодного процесса в сульфаминовом электролите
Микронеровности в виде штрихов, «лодочек»	Неполная загрузка никелем титановой анодной корзины. Начальная плотность тока меньше $2-3 \text{ А/дм}^2$; температура электролита ниже 50°C ; $pH < 3,5$

ГЛАВА 8

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

Технология наращивания копий. В зависимости от природы материала формы выбирают технологию наращивания копий. Следует различать технологию электрохимического процесса в гальванопластике с применением неметаллических и металлических форм.

Нанесение первичных слоев металла (затяжка) на неметаллическую форму с электропроводным слоем на поверхности выполняют при плотности тока не более 2 А/дм^2 (это ограничение определяется толщиной электропроводной пленки).

На электропроводные слои серебра рекомендуется наносить первичные слои из сернокислых и сульфаминовокислых электролитов никелирования, щелочных электролитов никелирования, меднения и серебрения. Не следует использовать хлористый электролит никелирования и сернокислый электролит меднения — первый из-за взаимодействия серебряной поверхности с ионами хлора, второй из-за высокого содержания серной кислоты, вызывающей местное растворение тонкого ($\approx 0,1 \text{ мкм}$) серебряного слоя.

Из любых электролитов наращивают копии на электропроводные слои, полученные химическим меднением или никелированием.

Электропроводные халькогенидные слои используют под затяжку никелем из сернокислых и сульфаминовокислых электролитов, реже из щелочных электролитов никелирования, меднения, серебрения.

Электропроводный слой из порошков меди, никеля, бронзы, серебра позволяет применять для затяжки любой электролит. На графитированную поверхность лучше осаждать медь.

Критерием при выборе электролита для затяжки формы является низкое напряжение ($\sigma = 0 \pm 0,005 \text{ ГПа}$) в осаждаемых слоях металла. В некоторых случаях для этой цели применяют специальные электролиты (например, в электролиты никелирования вводят серосодержащие органические добавки), в других — затяжку и интенсивное наращивание проводят в одном и том же электролите, например в электролите сернокислого меднения или сульфаминовокислом электролите никелирования.

Затяжка форм с электропроводным слоем является ответственной операцией. Требуется тщательное соблюдение технологии и высокая квалификация персонала. Электролиты для затяжки тщательно очищают прокачиванием через пресс-фильтр, активированным углем, селективным электролизом. Эти электролиты должны содержать ПАВ, смачивающие модифицированную поверхность формы для получения беспористого первичного слоя.

Нанесение первичных слоев на поверхность металлических форм из легированной стали, никеля, меди, медных, цинковых, алюминиевых сплавов имеет свои особенности, проявляющиеся во взаимодействии их поверхности с разными электролитами. На указанные металлы и сплавы первичные слои осаждают из цианистых электролитов (медь можно осаждать из пирофосфатного электролита меднения; в этом случае даже при резком увеличении силы тока первичный слой может быть некачественным). После затяжки окончательное наращивание копии продолжают из любого требуемого по технологии электролита. На низколегированные стали первичный слой наносят из щелочных электролитов.

Поверхность формы из легированных сталей и никеля перед наращиванием копии из меди модифицируют тонким слоем никеля из хлористых электролитов, а поверхность медной формы перед изготовлением никелевой копии модифицируют никелем и наносят раздельный слой. Не следует забывать о нанесении раздельного слоя в соответствии с технологией.

Разделительные слои также зависят от типа электролита. Естественные окисные слои и слои, полученные в присутствии хромовокислого калия, используют главным образом для никелевой гальванопластики. Органические разделительные слои (остатки на поверхности после высыхания бензина, бензола, яичный альбумин и др.) применяют в медной гальванопластике. Яичный белок может служить разделительным слоем и при наращивании никелевых копий.

Сульфидные разделительные слои хорошо проявляли себя при нанесении на поверхность форм из никеля, меди, свинца, олова и их сплавов.

Интенсивное наращивание толстых слоев металлов выполняют после нанесения первичного слоя (затяжки). Производительность процесса гальванопластики определяется продолжительностью интенсивного наращивания. Наращивание при высокой плотности тока — ответственный этап, определяющий эксплуатационные свойства копии. Этому этапу должны предшествовать тщательные исследования. Для интенсивного наращивания пригодны в основном кислые электролиты никелирования и меднения, а также электролиты на основе указанных для осаждения сплавов. К ним относятся сернокислые, сульфаминовокислые, борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, хлористые электролиты (последние

два — только для осаждения никеля). Фтороборатные электролиты меднения и никелирования для осаждения меди и никеля допускают плотность тока 20—40 А/дм², что в аналогичных условиях вдвое больше, чем в серноокислых и в сульфаминовокислых электролитах.

Для интенсификации наращивания толстых слоев металлов применяют специальные способы:

подача электролита в межэлектродное пространство под давлением (эффективность зависит от скорости подачи и объема электролита между электродами; возможно увеличение скорости в 2—10 раз);

вращение или возвратно-поступательное движение катода (позволяет увеличить плотность тока в 1,2—1,5 раза);

уменьшение расстояния между катодом и анодом, одновременное использование струйной подачи электролита между ними и вращение катода или анода (позволяет увеличить скорость процесса электроосаждения в 10—100 раз);

перемешивание электролита воздухом (увеличивает плотность тока в 2—5 раз);

применение ультразвука (скорость увеличивается в 1,5—2,0 раза).

В некоторых случаях (изготовление фольги, непрерывной сетки) затяжку поверхности формы не применяют. Составы электролитов, интенсивность перемешивания и плотность тока выбирают так, чтобы исключить «пригорание» формы и обеспечить получение изделий с необходимыми физико-механическими свойствами.

К перспективной технологии следует отнести получение копий, состоящих из слоев металлов с различными свойствами, например, слой никеля — слой меди, осажденный из электролита с выравнивающей добавкой, слой никеля — слой пластичной меди — слой железа. Послойное осаждение применяют и в том случае, когда рабочей поверхностью служат хрупкие сплавы (Ni—P, Ni—B), армированные пластичным металлом или сплавом. Послойное осаждение позволяет изготавливать изделия, сочетающие в себе свойства специальных сплавов и чистых металлов.

Нередко на рабочую поверхность копии (пресс-формы) наносят функциональные покрытия: хром, сплавы Ni—P, Ni—B, композиционные абразивные и антифрикционные, черный никель или хром, «бархатистый» никель и др.

Пример режима наращивания толстых слоев никеля на поверхность никелевого оригинала (формы) при изготовлении грампластинок приведен в табл. 154.

После нанесения первичного слоя на оригинал (форму) надевают кольцо, экранирующее форму по окружности.

Нанесение равномерных слоев металла — одна из острых проблем в гальванопластике. Существуют следующие способы регулирования распределения металла по поверхности копии в процессе электролитического осаждения:

Режим осаждения толстых слоев никеля

Этап процесса	Время наращивания, мин	i_v , А/дм ²
Нанесение первичного слоя	3—5 3—6	0,5—2,0 5—10
Интенсивное наращивание	Зависит от толщины	15—25

установка профилированных и дополнительных анодов, дополнительных катодов, биполярных электродов, непроводящих экранов;

введение выравнивающих добавок в электролит, использование импульсного и реверсивного тока, наложение переменного тока на постоянный;

перемешивание растворов, покачивание, вращение, вибрация деталей, использование ультразвукового и магнитного полей в процессе электролиза;

шлифование в процессе наращивания;

анодная электрохимическая обработка в процессе наращивания.

В промышленной гальванопластике значительных успехов в осаждении равномерных по толщине слоев металла добился В. Г. Шульгин. В работе [12] он указывает, что из перечисленных способов наиболее эффективны использование дополнительных

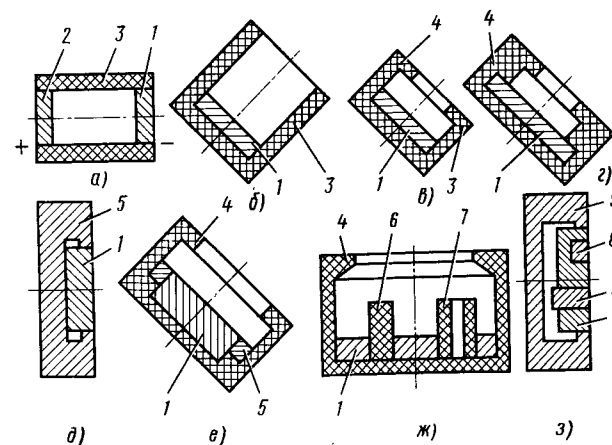


Рис. 131. Экраны, обеспечивающие равномерность нанесения слоев металла на плоские поверхности:

1 — катод (деталь); 2 — анод; 3 — непроводящий экран; 4 — экран с козырьком; 5 — дополнительный катод; 6 — непроводящая вставка; 7 — трубчатая непроводящая вставка; 8 — заглушка свинцовая; 9 — заглушка стальная

катодов, защита покрываемой поверхности неэлектропроводным экраном, установка таких экранов с рассчитанными по площади отверстиями, через которые распределяется ток к поверхности формы. С копии, которую наращивали без экранов, при механической обработке снимали 200—500 % металла; наращивание с экранами и другими приспособлениями снижает эти потери до 20 % массы копии.

На рис. 131 показаны приспособления, обеспечивающие равномерность распределения электрического поля по плоской поверхности [52]: двухэлектродная ячейка с экраном, распространяющимся на катод и анод и обеспечивающим равномерность электрического поля на катоде и аноде (рис. 131, а); одноэлектродная ячейка с экраном по высоте не меньше диаметра (ширины) покрываемой поверхности (рис. 131, б); ячейка с экраном, высота которого может быть уменьшена в 3—5 раз за счет выступающих козырьков над деталью (рис. 131, в); ячейка с экраном, позволяющим изолировать контрольный поясok на изделии, четко выявить высоту слоя металла (рис. 131, г); ячейка с деталью в дополнительном металлическом катоде при необходимости соблюдения точного размера по пояску детали (рис. 131, д), в противном случае из-за различия температурных коэффициентов расширения металла и диэлектрика линейные размеры и толщина слоя изменяются; ячейка с уменьшенной площадью дополнительного катода благодаря установке непроводящего экрана (рис. 131, е); ячейка с углублениями, пазами, щелями, сквозными отверстиями, изолированными неметаллическими вставками, например отрезками полимерных трубок, рулончиками целлулоида (рис. 131, ж); стальные и свинцовые заглушки, установленные в отверстиях детали для сохранения равномерного слоя металла по краю отверстия (рис. 131, з).

Заданной толщины слоя металла, равномерно распределенного по поверхности сложного изделия, можно достичь анодной электрохимической обработкой в процессе изготовления изделия [12]. Форму 1 (рис. 132) помещают в закрытый перфорированный управляющий электрод 2, выполненный, например, из титана. При анодной поляризации управляющего электрода ток распределяется на поверхности изделия через отверстия, как и при установке неметаллического экрана. При изменении полярности растворяются дендриты, утолщения на выступах. Таким образом получают копию с осажденным слоем металла равномерной толщины.

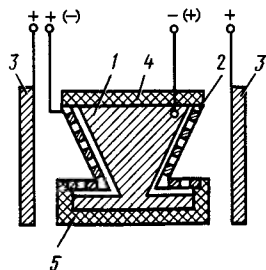


Рис. 132. Приспособление для наращивания с анодной электрохимической обработкой:

1 — форма; 2 — перфорированный титановый управляющий электрод; 3 — аноды; 4 и 5 — экраны из неметаллического материала

Некоторые подходы к систематизации промышленного применения гальванопластики. Систематизация материала по промышленному применению гальванопластики непосредственно связана с совершенствованием ее технологии и перспективами распространения. Все известные попытки систематизации заключаются в рассмотрении гальванопластики по отраслям или по технологии изготовления (например, сеток, фольг, сит, т. е. по группам изделий, объединенных каким-либо технологическим признаком); кроме того, выделяют инструменты, оснастку.

Предложено выделить комбинированную гальванопластику — технологию, связанную с установкой копии в пластмассу или какой-либо другой материал [21].

Автор предлагает в соответствии со сложностью изготовления готового изделия выделить в технологии гальванопластики:

изготовление изделий без отделения копии от формы;

изготовление изделий, состоящих целиком из копии;

изготовление изделий, состоящих из составных копий;

изготовление инструмента, изделий и конструкций, содержащих копию в качестве функциональной рабочей части (сложность геометрических форм изделий с учетом технологии изготовления пресс-форм определена классификаторами [7, 10], которые облегчают конструкторам и технологам решение поставленной задачи);

изготовление изделий с применением гальванопластического монтажа.

Технология изготовления изделий без отделения копии от формы. К изделиям, изготавливаемым без отделения копии от формы, можно отнести печатные платы и якоря, гибкие кабели; алмазный инструмент, получаемый методом нанесения композиционных слоев; магнитные ленты и диски, абразивные ленты, листы; металлизированные нити, волокна, ткани, кружева; нагревательные элементы; металлизированные цветы, насекомые, применяемые в качестве украшений.

Технология изготовления печатных плат состоит в следующем [21]. На поверхность медной фольги наносят фоторезист; экспонируют печатную схему, проявляют и вытравливают рисунок. В двусторонней или многослойной печатных платах для соединения металлических слоев между собой высверливают отверстия, которые подвергают химическому медиению. Для увеличения толщины слоя меди на поверхности и внутри отверстий применяют электрохимическое медиение. Печатные схемы имеют сложный рисунок (рис. 133). В печатной схеме для компьютера — около 10 000 отверстий. Изготавливают печатные платы толщиной от 3 до 40 мкм. Наиболее ответственный этап в технологии изготовления печатных плат — металлизация отверстий и достижение надежного контакта между слоями. Для этого, например, применяют травление диэлектрика (см. табл. 21). Раствор для травления должен удалять даже полимер, подвергнутый деструкции во время сверления.

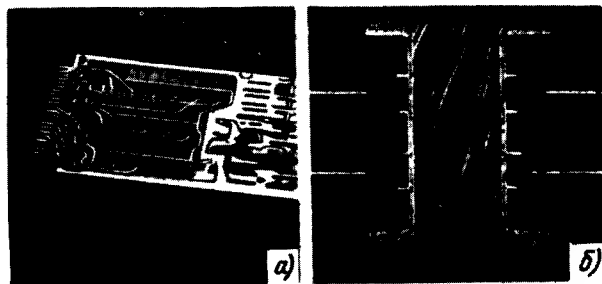


Рис. 133. Печатная плата:
а — общий вид; б — сечение по отверстию

Непрерывным методом изготавливают гибкие кабели, проводящие ленты. Металлический слой в виде отдельных проводников наносят на поверхность полимерной ленты. Такие кабели применяют, например, в компьютерах для соединения отдельных блоков.

В работе [30] описана технология непрерывного нанесения металлического магнитного слоя из сплавов Co—Ni—P и Co—W на ленту из полиэтилентерефталата. Авторами был решен ряд проблем: достигнута достаточная прочность соединения магнитного материала с инертной поверхностью пленок созданием шероховатого адгезионного слоя, состоящего из пластмассы и наполнителя; разработан и применен стабильный раствор химического меднения с диэтилдитиокарбаматом натрия; сконструировано устройство для непрерывной металлизации ленты.

Особенность линии металлизации (рис. 134) состоит в том, что ванны отделены одна от другой разделительными камерами, в которые под небольшим давлением поступает воздух, препятствующий вытеканию растворов из щелей и смешению. Скорость подачи ленты составляла 98—140 мм/мин. Последовательность операций в установке [30]:

обезжиривание в растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5—10 г/л) при $t_p \approx 20^\circ\text{C}$;

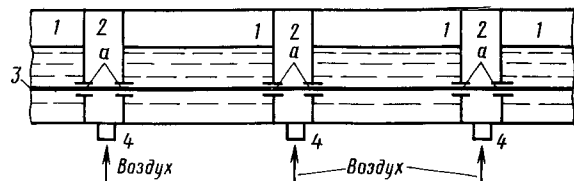


Рис. 134. Схема линии непрерывной металлизации полиэтилентерефталатной пленки:

1 — ванны с растворами и электролитами; 2 — разделительные камеры с избыточным давлением воздуха; 3 — полимерная лента; 4 — трубки подачи воздуха; а — щели для перемещения ленты

промывание водой ($t_p = 20^\circ\text{C}$);
сенсibilизация в растворе $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5—10 г/л) и HCl (до $\text{pH} \approx 2$) при $t_p \approx 20^\circ\text{C}$;
промывание водой ($t_p \approx 20^\circ\text{C}$);
активирование в растворе $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 г/л) и HCl (до $\text{pH} = 3 \dots 4$) при $t_p \approx 20^\circ\text{C}$;
промывание водой ($t_p \approx 20^\circ\text{C}$);
химическое меднение в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (70 г/л), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (170 г/л), NaOH (50 г/л), диэтилдитиокарбамата натрия (3 мг/л) и HCHO (20 мл/л) при $t_p \approx 20^\circ\text{C}$; промывание водой ($t_p \approx 20^\circ\text{C}$);

электроосаждение сплава Co—Ni—P из электролита, содержащего $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (120 г/л), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (120 г/л), $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (9 г/л) и NH_4Cl (100 г/л) при $\text{pH} = 3 \dots 4$; $i_k = 0,5 \dots 3,0 \text{ А/дм}^2$; $t_o = 20 \dots 40^\circ\text{C}$.

Для электроосаждения сплава Co—W применяли электролит следующего состава (г/л): $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 125$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 125$. Параметры режима осаждения: $\text{pH} = 5 \dots 7$, $i_k = 0,5 \dots 10 \text{ А/дм}^2$; $t_o \approx 20^\circ\text{C}$.

Магнитная лента со сплавом Co—Ni—P при толщине магнитного слоя 1,0—1,8 мкм имеет чувствительность 6 дБ, частотную характеристику 20—25 дБ, нелинейные искажения 1,1 % и позволяет производить запись с плотностью 60 импульсов на 1 мм. Магнитные ленты с металлическим слоем из сплава Co—W толщиной $\approx 1 \text{ мкм}$ позволяли производить запись с плотностью до 80 импульсов на 1 мм.

Для изготовления нагревательных элементов, работающих в интервале температур 20—1000 $^\circ\text{C}$, можно использовать медь, никель, сплавы на их основе. Выбор материала определяется температурным диапазоном работы элемента. Металлы можно наносить на керамику, фарфор, ситалл после соответствующей подготовки поверхности и нанесения проводящего слоя. На рис. 135 приведена схема плоского одностороннего нагревательного элемента, заключенного в кожух.

Получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) можно отнести к технологии гальванопластики, так как используют характерное для нее наращивание толстых слоев металлов, включающих вторую фазу для получения абразивных или смазывающих материалов [2]. КЭП осаждают из суспензий, содержащих 50—200 кг/м³ (1—20 %) твердой фазы. Осаждение проводят из никелевых, хромовых, медных и других электролитов при постоянном перемешивании суспензии (воздухом, газом, механической мешалкой и др.).

На рис. 136 показаны образцы сверла, пилы и точильного инструмента.

Широкое распространение в технике приобретают металловолокнистые структуры. Схема технологии изготовления таких структур дана на рис. 137.

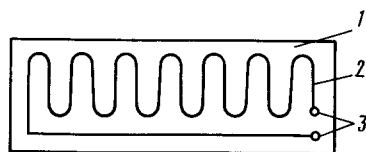


Рис. 135. Схема плоского одностороннего нагревательного элемента: 1 — керамическая пластина; 2 — нагревательный элемент, выполненный гальванопластикой; 3 — клеммы

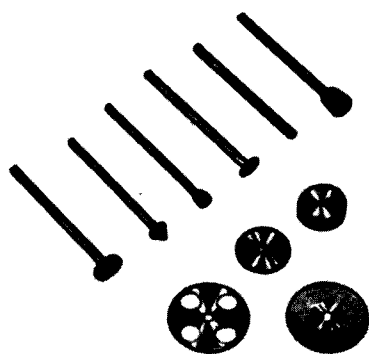


Рис. 136. Образцы абразивного инструмента, полученные осаждением из суспензии

Технология изготовления изделий-копий. Главная особенность этой технологии в том, что после электрохимического наращивания и отделения от формы изделие готово и после минимальной механической обработки пригодно к эксплуатации. К особенностям этой технологии можно отнести и то, что изделия нередко получают непрерывным способом (например, фольга, сетка).

По описываемой технологии можно изготавливать: фольгу (медную, никелевую, железную, серебряную, золотую, хромовую, палладиевую); никелевую ленту; сетки для электробрить и кинескопов, держатели для фильтров, текстильные сетки для крашения тканей, трафареты для рисунков и схем; трубки медные, никелевые, латунные (диаметром от 3 мм и более), тройники, крестовины для труб; сильфоны; сопла; фурнитуру; коронки зубные; шрифт для пишущих машинок; посуду из драгоценных металлов.

Электроосаждение фольги — один из наиболее старых процессов в гальванопластике. Известны методы получения отдельных листов заданной длины и ширины с плоских или цилиндрических форм и изготовление непрерывной ленты фольги на барабане-катоде, вращающемся в ванне.

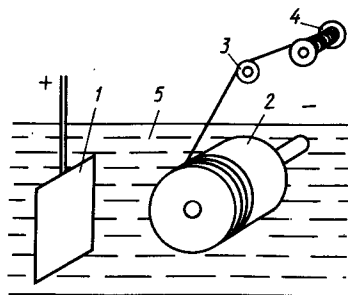


Рис. 137. Схема наращивания металловолокистых структур:

1 — анод; 2 — форма-катод; 3 — направляющая нить; 4 — катушка с нитью (проволокой); 5 — электролитическая ванна

В некоторых случаях никелевую фольгу, полученную методом электроформования, можно использовать для многослойных печатных схем.

Катаная фольга имеет ряд недостатков: ограниченную ширину (150—300 мм); выгоревшие места из-за перегрева при прокатке; включение посторонних металлов, которые снижают точность вытравливания и препятствуют получению тонких проводников.

Для обеспечения хорошей адгезии к диэлектрику одна сторона фольги должна быть шероховатой (высотой микронеровностей ≈ 3 мкм), а другая должна иметь гладкую поверхность (параметр шероховатости $Ra \approx 0,32 \dots 0,63$ мкм) для обеспечения точного воспроизведения печатной схемы и надежного контакта при эксплуатации. Этим требованиям отвечает фольга, изготовленная способом электролитического осаждения. Процесс осаждения проводят в сернокислых электролитах меднения, содержащих 200—250 г/л сернокислой меди и 45—65 г/л серной кислоты, при $i_k = 20 \dots 230$ А/дм² и $t_s = 20 \dots 40$ °С.

Схема процесса следующая. На вращающийся барабан из коррозионно-стойкой стали наносят слой электролитической меди, который затем в виде бесконечной ленты отделяется от барабана, протягивается через промывочные и сушильные устройства и наматывается на приемную гильзу. В процессе работы электролит подвергается непрерывной циркуляции, перемешиванию сжатым воздухом, фильтрации и, при необходимости, нагреванию или охлаждению (см. рис. 119). Дальнейшая обработка состоит в оксидировании или хромировании фольги. Обработанную таким образом фольгу наклеивают на полимерные материалы, которые в дальнейшем используют в производстве печатных схем различного назначения.

Известно изготовление биметаллических листов с толщиной слоя меди 0,584 мм и никеля 0,127 мм.

В промышленности применяют разнообразные сетчатые изделия (сита, решетки, бесшовные сетчатые трубы, сетки для электробрить, сетчатые экраны для радиоламп и кинескопов и т. д.). На рис. 138 показаны сетка и фильтр, изготовленный из нее.

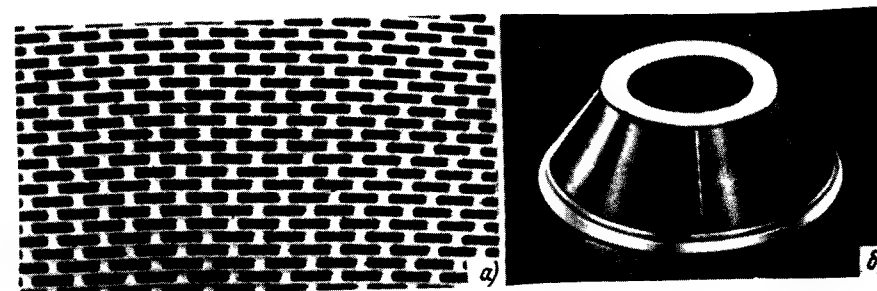


Рис. 138. Фрагмент сетки (а) и фильтр (б), изготовленный из этой сетки

В текстильной промышленности при крашении тканей используют перфорированные никелевые гильзы (длина 1200 мм, диаметр 200 мм). Применение их в текстильной промышленности позволяет значительно увеличить производительность печатных станков.

Основной недостаток металлических сеток, изготовленных на ткацких станках или механическим путем, — неточность размеров отверстий и малая прочность сетки. Применение химического травления или лазерного луча для получения сеток из фольги в промышленности не нашло распространения.

Очень важен правильный выбор метода изготовления формы. Применяют формы, изготовленные следующими способами:

на металлической пластине проявлением светочувствительного слоя (недостаток метода — нарушение при отделении сетки участков, закрытых проявленным светочувствительным слоем; в результате форма становится непригодной для повторного использования или массового производства);

нанесением на поверхность неметаллической формы металлического слоя (или металлической фольги), который затем подвергают травлению (используют для наращивания сеток; такие формы повреждаются при многократном применении);

фототравлением металла и заполнением углублений неэлектропроводящим материалом (такие формы пригодны для многократного использования);

гравированием и заполнением углублений непроводящим материалом (преимущество способа по сравнению с предыдущими — возможность контроля размера ячеек в процессе изготовления).

Формы изготавливают из высоколегированных сталей, алюминия, меди, бронзы, никеля и др., цилиндрические формы — из бронзы или меди. Температурный коэффициент линейного расширения для формы в этом случае несколько больше, чем для металла копии; это облегчает отделение копии от формы. Поверхность формы никелируют или хромируют.

Цилиндрические сетки изготавливают осаждением из сернокислого электролита никелирования при перемешивании сжатым воздухом и непрерывной фильтрации через активированный уголь. Если необходимы сетки повышенной твердости, то в электролит вводят блескообразователи, приводящие к напряжениям сжатия в осадках.

Цилиндрические сетки толщиной 0,125—0,25 мм, применяемые в табачной промышленности, наращивают в течение недели и более. Твердость никеля HV = 4 ... 6 ГПа. В сернокислый электролит кроме блескообразователей вводят смачивающие добавки.

Технология гальванопластики при изготовлении перфорированных гильз для текстильной промышленности описана в работе [11]. Перфорированные гильзы наращивают на хромированную медную или латунную форму, на которую предварительно наносят ячейки из диэлектрика. Форму обезжиривают венской известью

или в электролите обезжиривания (40 г/л Na_2CO_3 , 40 г/л NaOH ; $t_b = 30 \dots 40^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \dots 3 \text{ А/дм}^2$) в течение 20—30 с. Затем ее промывают обессоленной водой, декапируют в 5 %-ной H_2SO_4 и на поверхность наносят разделительный слой в растворе с 1—2 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Далее форму аккуратно промывают, чтобы не нарушить целостность разделительного слоя. Для наращивания перфорированных гильз используют сульфаминовокислые или сернокислые электролиты никелирования следующих составов (г/л):

$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 450; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10; H_3BO_3 30;

смачивающая добавка «Прогресс» 0,05—0,1 (мл/л); сахарин 0,5; сульфосалициловая кислота 0,5;

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 350, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30, H_3BO_3 30,

смачивающая добавка «Прогресс» 0,05—0,1 (мл/л); сахарин 0,5—1,0. Параметры режима осаждения одинаковые: pH = 3,5 ... 4,0; $t_b = 50 \dots 60^\circ\text{C}$. Плотность тока меняют ступенчато: $i_k = 1 \dots 2 \text{ А/дм}^2$ (в течение 5 мин) и $i_k = 5 \dots 12 \text{ А/дм}^2$ (в течение 50—120 мин).

При $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$ напряжение сжатия $\sigma = 5 \dots 20 \text{ МПа}$. Если напряжения сжатия переходили в напряжения растяжения, то в электролит дополнительно вводили органическую добавку в количестве, обеспечивающем указанные пределы изменения напряжения.

Твердость и предел прочности осадков составляли соответственно 4—6 и 0,7—1,0 ГПа; относительное удлинение 10—12 %; число перегибов (при толщине около 100 мкм) 50—100; массовое содержание серы примерно 0,207 %.

Использование осадков никеля с напряжениями сжатия при охлаждении водой облегчает отделение перфорированных гильз от форм; в некоторых случаях применяют легкое механическое воздействие на осажденный слой металла при вращении.

На рис. 139 показаны трубка и подвеска с 20 формами для трубок. Разъем производят деформированием формы. Рениевая напорная камера, изготовленная на графитовой форме, показана на рис. 140.

Изделия, полученные гальванопластикой с чеканки и литья, можно применять в качестве украшений интерьера, фурнитуры на двери (рис. 141) и др.

Методами гальванопластики можно изготавливать коронки из золотых и платиновых сплавов на формах, соответствующих по конфигурации поврежденным зубам (рис. 142).

С применением алюминиевых форм изготавливают сильфоны диаметром и высотой от единиц до десятков миллиметров [9].

Сетки толщиной 0,05 мм для электрообитыв изготавливают на формах из листов (размером 1,5×550×660 мм) высоколегированной холоднокатаной полированной стали 10X14AG15 [10]. Такие формы используют 80—100 раз. Рабочую поверхность формы по-

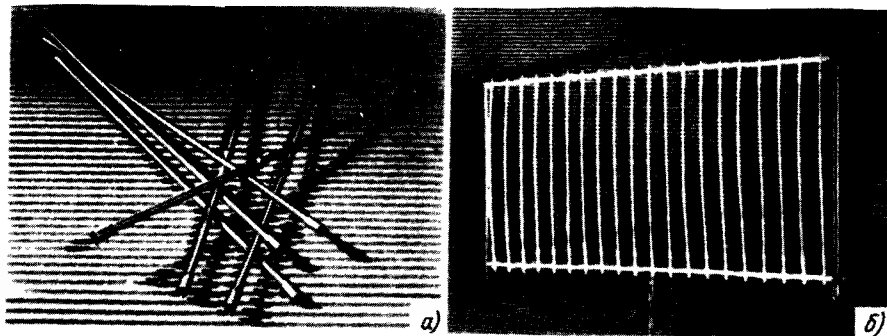


Рис. 139. Никелевые трубки (а) и подвеска (б) из 20 форм для изготовления трубок

следовательно покрывают слоями никеля, меди и вновь никеля толщиной соответственно 0,001; 0,250 мм и 0,025 мм. Изображение сетки на форму наносят фотохимическим способом с последующим травлением отверстий на глубину 0,08—0,10 мм и заполнением их диэлектриком. После шлифования и обезжиривания на поверхность между отверстиями наносят последовательно слои меди, никеля и хрома толщиной соответственно 0,005; 0,0045 и 0,0005 мм. Суммарная толщина внешнего слоя (0,01 мм) образует режущие кромки сетки. Форма с полостью, заполненной диэлектриком, показана на рис. 143.

Технология изготовления изделий, состоящих из составных копий. Детали-копии для изделия получают на отдельных формах — фрагментах изделия. Изделие собирают из отдельных деталей-копий и дополнительных деталей, изготовленных любым другим методом, и после их подгонки скрепляют пайкой, сваркой, заклепками, склеиванием и т. д. Эта технология распро-

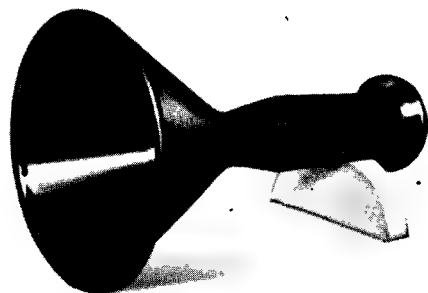


Рис. 140. Ренневая напорная камера, изготовленная на графитовой форме

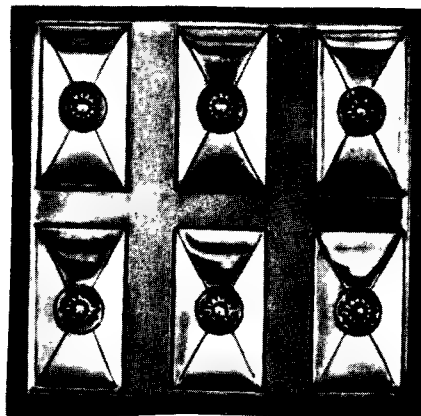


Рис. 141. Фрагмент фурнитуры, предназначенной для двери

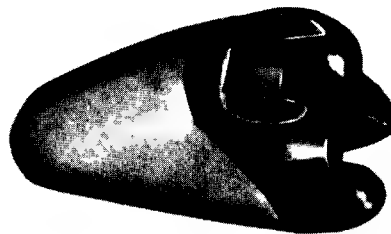
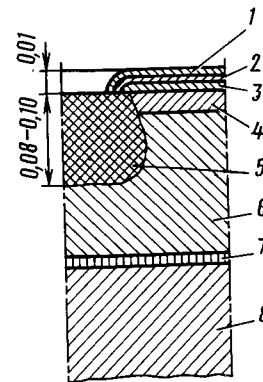


Рис. 142. Зубная коронка, изготовленная на форме

Рис. 143. Форма с полостью, заполненной диэлектриком:

1 — хром (0,0005 мм); 2 — никель (0,005 мм); 3 — медь (0,005 мм); 4 — никель (0,025 мм); 5 — диэлектрик; 6 — медь (0,25 мм); 7 — никель (0,001 мм); 8 — легированная сталь (1,5 мм)



странена при изготовлении гальваноскульптур, гальваноскульптурных портретов, приспособлений из нескольких трафаретов для окрашивания, смонтированных на одном держателе; абажуров, люстр, подставок для светильников [31].

Первые гальваноскульптуры для Исаакиевского собора и Екатерининского парка в г. Пушкине были изготовлены в середине XIX в. Каждая фигура, изготовленная по технологии гальванопластики для Исаакиевского собора, состояла из трех частей: головы, торса и конечностей, воспроизводимых в металле отдельно. Простые детали фигур изготавливали из листовой меди и подгоняли. Скульптор Н. П. Витали выполнил более 60 монументальных произведений для Исаакиевского собора. Горельефные фигуры под аттиком, изображающие стоящих ангелов, поражают размерами; высота 490 см, диаметр головы 49 см, ширина в плечах 120 см.

Опишем коротко технологию с применением гипсовых форм [31]. Первоначально изготавливают скульптуры (первичную форму) из какого-либо материала (предпочитают глину). Затем скульптуры разделяют на отдельные элементы и намечают границы между ними; это определяет качество скульптуры. С глиняной скульптуры (первичной формы) снимают гипсовые копии (вторичные формы) отдельных элементов, с которых электрохимическим способом изготавливают металлические копии.

Приготовленные гипсовые формы тщательно высушивают и пропитывают, например, восковой композицией.

Восковая композиция включает 70 % гаровакса, восковая монтажная композиция — 30 % (температура плавления 58,5 °C). Состав пропиточного лака (г): асфальт 50, сера 3,5, льняное масло 150, скипидар 50, бензин 200; смесь нагревают до температуры 120 °C и перемешивают. Состав каучукового лака (г): каучук 50, канифоль 120, скипидар 300 (готовят так же, как и пропиточный лак).

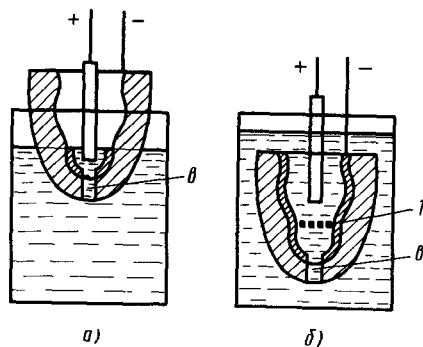


Рис. 144. Приспособления:

а — наращивания на внутреннюю поверхность формы при постепенном погружении; б — с экраном для нижнего участка, достигшего оптимальной толщины; 1 — экран; 2 — отверстие для доступа электролита

Форму после пропитки вновь подсушивают и наносят на нее электропроводный графитовый слой. Для этого используют ватный тампон или кисть с надетой на нее резиновой трубкой, заходящей на волосную часть и предохраняющей от повре-

ждения поверхность формы. Графит тщательно растирают по поверхности. Качество выполнения работы контролируют несколько раз.

Для электрохимического наращивания копии с формы в гальванической ванне меднения применяют кислые сернокислые электролиты; иногда электролит перемешивают очищенным воздухом. Крупные формы можно погружать в ванну постепенно, одну часть за другой или всю целиком (рис. 144). Наращивание ведут до толщины осадка 2—3 мм. Если наращивание выполняют с замками, то копию освобождают разрушением гипсовой формы.

Полученные отдельно копии монтируют одну с другой, завершая создание гальванопластической скульптуры. В монтажные работы входят: изготовление каркасов для объемных скульптур, пайка отдельных копий между собой, изготовление из листов отдельных частей, зачистка швов после соединения деталей и т. д. Для соединения отдельных копий в конструкцию можно использовать серебряные, медные, латунные и оловянные припои, а также точечную и сплошную сварку.

Технология изготовления инструмента, изделий, конструкций копией в качестве функциональной рабочей части. Главное отличие этой технологии — принадлежность копии изделию, конструкции. Широко применяют копии в пресс-формах для изготовления изделий из пластмасс методами литья и прессования. К изделиям, изготавливаемым по этой технологии, относятся пресс-формы (для игрушек, граммофонных и видеопластинок, очков, промышленных деталей и изделий широкого ассортимента); волноводы, конструкции с ребрами жесткости; полые структуры и изделия; гальваностереотипы; сопла для реактивных двигателей; электроды (инструменты для электрохимической и электроискровой обработки); эталоны шероховатости.

Пресс-форма для прессования грампластинок — интересная конструкция, управляемая по энергетическим параметрам (рис. 145). Это изделие весьма сложно в изготовлении. В зеркале пресс-формы расположены каналы для обогрева и охлаждения.

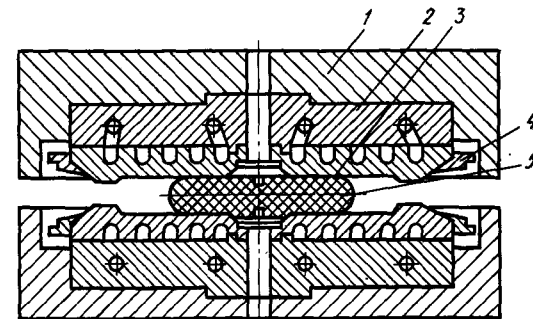


Рис. 145. Пресс-форма для изготовления грампластинок:

1 — обойма; 2 — зеркало пресс-формы; 3 — матрица (копия, смонтированная в пресс-форму); 4 — кольцо для крепления матрицы по периферии; 5 — порция пластмассы

Особенность этой конструкции — крепление матрицы (копии) в центре и по периферии. Можно крепить копию механическим способом в центре, а по периферии приклеивать составами на основе сополимера винилацетата с бутилацетатом примерно в равных соотношениях, сохраняющими свои свойства в течение нескольких смен. После окончания использования матрицы ее освобождают в центре, подцепляют по периферии и отделяют от поверхности зеркала. Остатки клеящего состава смывают растворителями.

Волновод (рис. 146) — сложное по конструкции изделие. Для изготовления форм в производстве волноводов обычно используют сталь 12Х18Н9Т, имеющую достаточно высокую твердость, а также хромистые стали Х12, 9ХС, 30Х13 [20].

При изготовлении сборной формы переходника поляризованного аттенюатора с экранами из диэлектрика, например органического стекла (см. рис. 6), на стальную форму первичные слои металла осаждают из щелочных электролитов серебрения и меднения. Далее осаждение проводят из концентрированного пирофосфатного электролита меднения. Состав щелочного электролита серебрения (г/л): Ag (металл) 45—60, KCN (свободный) 50—80; K_2CO_3 до 50 ($t_0 = 50^\circ C$; $i_k = 3 A/дм^2$). Состав пирофосфатного электролита для меднения по первичному слою серебра (г/л): Cu (в виде $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 5; $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 100; NH_3 0,5; лимонная кислота 1,5 (pH = 7,5 ... 8,5; $t_0 = 50 \pm 5^\circ C$; $i_k = 0,2 \dots 0,3 A/дм^2$). Состав пирофосфатного электролита меднения для наращивания слоя меди толщиной 1—2 мм (г/л): $Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 110; $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 404; лимонная кислота 10, NH_3 3 (pH = 7,5 ... 8,5; $t_0 = 50 \pm 5^\circ C$; $i_k = 2,5 \dots 3,0 A/дм^2$).

После нанесения на форму слоя меди его обволакивают пластмассой (рис. 147).

Возможно изготовление волноводов на пластмассовых формах; их предварительно сенсibilизируют, наносят электропроводный слой серебра, осаждают серебро из гальванической ванны; последняя операция — электроосаждение меди.

Алюминиевые волноводы изготавливают электроосаждением алюминия из неводных растворов на формы из сплава никеля с кад-

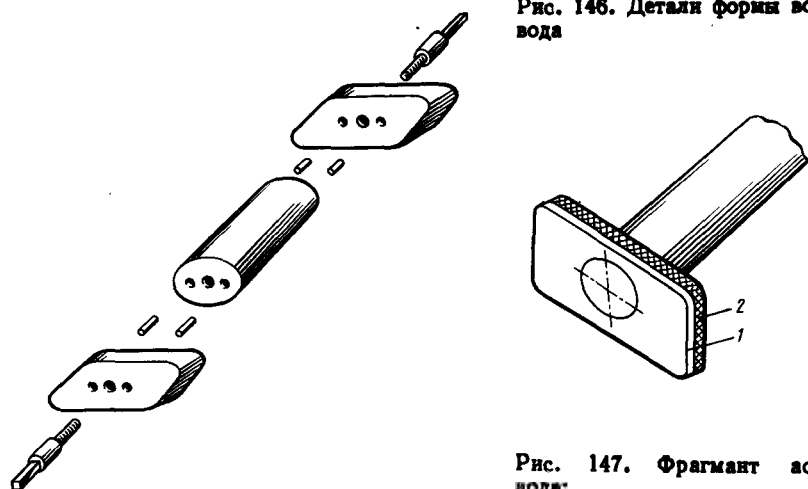


Рис. 146. Детали формы волновода

Рис. 147. Фрагмент волновода:
1 — электроосажденный слой металла; 2 — слой пластмассы

нием. В последнее время для изготовления волноводов используют никелевые электролиты.

Создание пресс-форм для формования пространственных фигур, статуэток, оправ для очков — технически сложная задача [7]. Основная трудность заключается в выявлении поверхности разрыва пресс-формы (рис. 148).

Методами «комбинированной» гальванопластики [10] можно сочетать в изделии свойства металла и пластмассы. Плотность изделия может изменяться от 0,035 до 9,0 г/см³, что позволяет облегчать конструкции.

В реализации проекта, описанного в работе [10], много интересных решений. Это прежде всего то, что форма служит дном ванны, а ее стенки выполнены из диэлектрика. Стенки изолируют нерабочую часть формы и являются основанием для крепления анода.

Анод выполнен из пластмассы с осажденным на ее поверхности толстым слоем никеля (рис. 149, а). После наращивания копии, освобождения ванны от электролита, снятия оборотки поверхность полученной копии обволакивают термореактивной пластмассой, например пенопластом. Для этого на

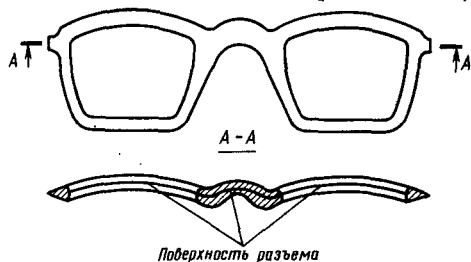
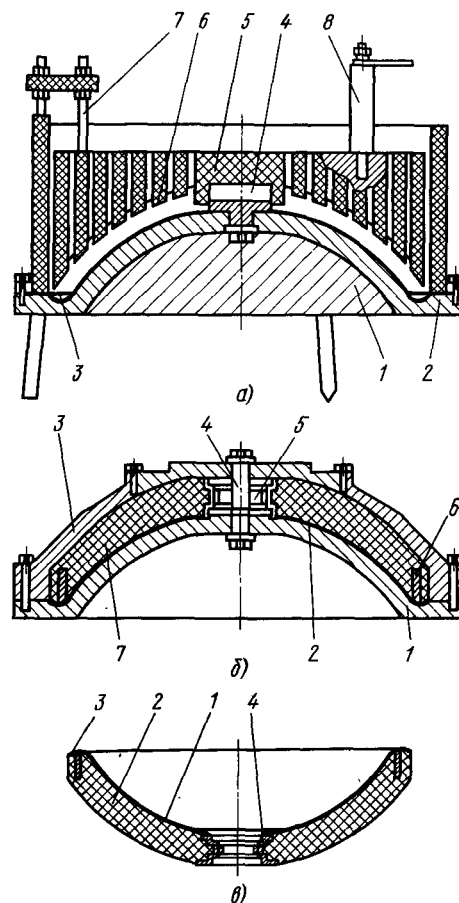


Рис. 148. Форма для изготовления оправ очков

Рис. 149. Оснастка:

а — для наращивания металлического слоя зеркала (1 — форма; 2 — стенки; 3 — резиновая прокладка; 4 — экранирующий элемент; 5 — пластмассовый анод; 6 — электроосажденный металлический слой на аноде; 7 — стойки; 8 — токоподвод); б — для обволакивания металлического слоя пенопластом (1 — копия; 2 — электроосажденный металлический слой; 3 — составная крышка; 4 — стяжка; 5 — несущая втулка; 6 — армирующий элемент; 7 — пенопласт; 8 — изделие (1 — копия; 2 — пенопласт; 3 — армирующее кольцо; 4 — несущая гайка))



форму с копией устанавливают сборную крышку (рис. 149, б), которая образует с копией полость для слоя пенопласта. Верхнюю часть сборной крышки с отверстиями для выхода избытка пенопласта быстро устанавливают на место. После отверждения пластмассы крышку вместе с пластмассовым слоем и копией отделяют от формы. На рис. 149, в показано основное зеркало антенно-фидерного устройства, изготовленное по описанной технологии. Устойчивость конструкции придает армирующее кольцо.

Технология гальванопластического монтажа. К технологии гальванопластического монтажа относят электрохимический метод скрепления контактирующих элементов радиотехнических изделий, вращивание в копию различных металлических и неметаллических элементов.

При гальванопластическом монтаже во впадины формы монтируют вставки из стали 40Х13; наращиваемая часть вставок имеет пазы для надежного механического зацепления с электролитическим осадком (рис. 150) [7]. Копия со вставками запрессована в обойму.

В соответствии с технологией гальванопластического монтажа можно выполнить контакты между элементами радиотехнических изделий. Для этого наращивают никель и медь. Главная проблема — обеспечение надежного сцепления деталей. Последние могут быть выполнены из коррозионно-стойкой стали, никеля,

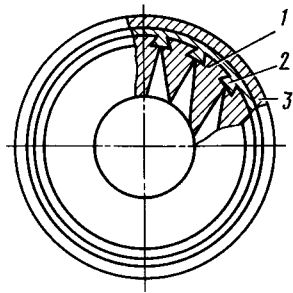


Рис. 150. Узел копии, выполненной с применением гальванопластического монтажа:

1 — металлические вставки; 2 — осадок; 3 — стальная обойма

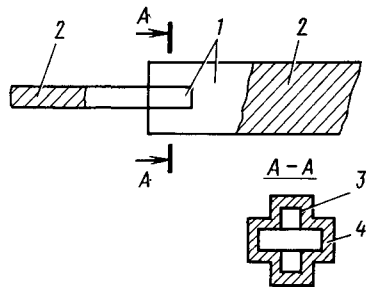


Рис. 151. Схема контакта двух выводов:

1 — контактирующие элементы; 2 — изолирующее покрытие; 3 — слой никеля (1 мкм) из кислой ванны; 4 — толстый слой никеля или меди

меди, латуни и пр. Прежде всего необходимо обезжирить в щелочных растворах места, предназначенные для сращивания. Если позволяет технология, то лучше применять горячие растворы. После промывания необходимо активировать поверхность в растворах HCl или H_2SO_4 (10—20 %-ных). Поверхность контакта обрабатывают в кислом хлористом электролите никелирования (200 г/л никеля хлористого и 70 мл/л 35 %-ной соляной кислоты) при $i_k \approx 1 \text{ А/дм}^2$ и $\tau \approx 6$ мин; толщина осадка ≈ 1 мкм. Затем ведут осаждение из сульфаминовокислого электролита никелирования или сернокислого электролита меднения (рис. 151).

Анализ экономических возможностей технологии гальванопластики позволяет выявить основные статьи снижения расходов: уменьшение расхода материалов, снижение трудоемкости (расходы на заработную плату), экономия электроэнергии. Как правило, сравнивают изготовление изделий гальванопластикой с механическими способами; оценки уменьшения затрат (от 30 до 600 %) весьма противоречивы. Широкое внедрение гальванопластики позволит значительно рационализировать производство, широко использовать детали, изделия, которые нельзя получить другими методами. С этой точки зрения технология гальванопластики уникальна и экономически выгодна.

ГЛАВА 9

ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ И РАЗРУШЕНИЯ В ГАЛЬВАНОПЛАСТИКЕ

Профилактика коррозии и разрушения в гальванопластике на стадии проектирования технологического процесса позволяет избежать ошибок при разработке технологии и последующей эксплуатации копии, например монтируемой в изделие. Копия может получить повреждение при изготовлении и в процессе эксплуатации. Только всестороннее знание сведений о свойствах материалов, о влиянии технологических факторов на свойства электроосажденных слоев позволяет исключить те или иные недостатки. В связи с этим в книге уделено много внимания свойствам электроосажденных металлов и сплавов.

Для обеспечения долговечности копии, монтируемой в изделие или эксплуатируемой в виде готового изделия, подбирают наиболее подходящий материал с учетом заданных нагрузок и требований, определяемых назначением и условиями работы. Поведение изделия в эксплуатационных условиях зависит от многих факторов в различных сочетаниях; поэтому в ряде случаев их воздействие следует рассматривать как совместное. Возможны столь сложные ситуации, что трудно прогнозировать влияние всех факторов на свойства и качественные характеристики копии и формы.

Технология гальванопластики включает:

предварительную обработку формы (полирование, обезжиривание, активирование);

наращивание толстого слоя металла (копии);

обработку копии (механическая, термическая, химическая, нанесение функциональных покрытий).

Условия эксплуатации копии в изделии определяются коррозионными свойствами окружающей среды (атмосфера, водные растворы солей, кислот и щелочей) и механическими нагрузками.

В процессе выполнения указанных операций и эксплуатации форма и копия могут подвергаться коррозионному разрушению или механическому повреждению. Ниже на примере форм из хромистых и других коррозионно-стойких сталей и копий из никеля, сплавов на его основе и меди рассмотрены проблемы коррозии и разрушения в гальванопластике.

Предварительная обработка формы включает полирование и активирование (декапирование). Характеристикой качества

поверхности, например полированной, шлифованной, полученной притиркой, хонингованием, служит параметр шероховатости.

При полировании хромистых и коррозионно-стойких сталей в зависимости от давления и частоты вращения полировального круга происходит наклеп поверхности, а иногда и более глубоких слоев. Искажение кристаллической структуры поверхностных слоев и их пластическая деформация в дальнейшем способствуют коррозионному разрушению (особенно процессам наводороживания) поверхности формы при обезжиривании и активировании.

После полирования никелевых форм и наращивания никелевой копии в сульфаминовокислых электролитах иногда обнаруживают матовые участки. По-видимому, это связано с наклепом выступов поверхности, которые становятся коррозионно-активными и выявляются после обезжиривания, активирования и наращивания копии. Этот дефект характерен и для копии.

В гальванопластике применяют химическое и электрохимическое обезжиривание. По эффективности обезжиривающего воздействия предпочтение отдают электрохимическому обезжириванию, при котором металлы группы железа и стали наводороживаются. Отрицательное воздействие катодного обезжиривания в щелочных растворах можно уменьшить последующим анодным обезжириванием. Наводороживание формы может привести к ряду отрицательных явлений (хрупкости формы и выделению водорода по границе между формой и копией в процессе ее наращивания). Хрупкость приводит к уменьшению долговечности формы; скопившийся водород на границе вызывает появление углубленных округлых неровностей на поверхности копии из никеля или меди. Следует обратить внимание и на то, что наводороживание формы может произойти в начале осаждения никеля, поскольку перед осаждением никеля выделяется водород. Водород выделяется и в процессе осаждения, наводороживая никель, из которого атомы водорода могут проникать в форму.

Предварительная обработка формы включает активирование поверхности в серной или соляной кислоте (5—20%-ной). Эта операция кратковременная и вряд ли можно ожидать каких-либо изменений свойств формы. Но следует учитывать, что в зависимости от концентрации HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , температуры раствора и продолжительности травления количество водорода в стали может изменяться в пределах от 2 до 250 см^3 на 100 г металла (С. М. Белоглазов). При травлении форм из титана в кислотах возможно образование на поверхности слоя гидрида титана, который медленно разлагается в водных растворах с выделением водорода.

Заключительной операцией является нанесение разделительного слоя в растворах двуххромовокислого калия. Обработку в растворе двуххромовокислого калия часто приводят для пассивирования поверхности никеля, коррозионно-стойкой стали и меди, а также при необходимости хранения на воздухе.

Существенной операцией перед хранением является обезвоживание поверхности формы. Это можно сделать несколькими способами:

промыть в дистиллированной воде и просушить в потоке чистого горячего воздуха;

промыть, например в дистиллированной воде, опустить в ванну с ацетоном, вынуть и дать испариться ацетону;

вращающуюся форму (если это возможно) промыть при помощи щетки раствором ПАВ («Прогресс», сульфэтоксилат, синтанол) и затем осушить бензином.

При наращивании толстого слоя металла (копии) материалы для изготовления копий выбирают в соответствии с принципом 4 (см. с. 9), в котором оговорены и основные условия, и параметры режима электролитического осаждения. Самые важные факторы — тип электролита, способ преодоления диффузионных ограничений (перемешивание, вращение, вибрация, подача электролита в межэлектродное пространство), температура, плотность тока. Параметрами режима осаждения определяются эксплуатационные свойства копии в изделии (см. ниже).

Последующая обработка копии (механическая, термическая, химическая, нанесение функциональных покрытий) зависит от условий эксплуатации в изделии.

Механическая обработка копии включает: обрезку технологических участков копии; придание определенной формы штамповкой; приклеивание, припаивание к основе формы для прессования; сваривание, припаивание, крепление заклепками нескольких копий между собой; полирование, токарную обработку. К проведению механических операций следует относиться очень осторожно, чтобы не повредить копию (не помять, не нанести царапин). В противном случае необходимо изготовить новую копию.

Вопросы термической обработки копии из никеля, сплавов Ni-Co , Ni-Fe и меди после наращивания очень важны в гальванопластике, поскольку термическая обработка связана с дегазацией, удалением водорода, снятием напряжений. Так, для никеля, меди и хрома при термической обработке в течение 1—3 ч выбраны соответственно следующие температурные интервалы: 200—250, 160—250 и 100—400 °C. Химическая обработка копии, как и формы, заключается в обезжиривании, активировании, пассивировании и обезвоживании поверхности.

На рабочую поверхность никелевой или медной копии наносят функциональные покрытия:

износостойкие (Cr , Ni-Co , Ni-B , Ni-P);

декоративные (блестящий и черный хром, блестящий, бархатистый и черный никель, блестящая медь);

покрытие под пайку (Ag , Ni-B , Ni-P).

Пожалуй, только хромирование может существенно изменить физико-механические свойства никелевой копии из-за ее наводороживания. После нанесения сплава Ni-P поверхности копии

или отдельных участков с рисунком можно придать черный цвет кратковременным травлением в соляной или серной кислотах. Поверхность приобретает черный цвет из-за образования фосфида никеля.

Эксплуатация копии в изделии или в качестве готового изделия — один из основных вопросов практической реализации технологии гальванопластики. Копии в изделиях подвергаются коррозионному и механическому разрушению.

Коррозионные характеристики никелевых (а также из сплавов Ni—Fe, Ni—Co, Ni—Mn) и медных копий следует учитывать при проектировании изделий. Никель и медь нестойки в разбавленных растворах HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄; стойки в щелочных растворах. Внешний вид никеля и меди в атмосфере промышленных районов изменяется, они теряют зеркальный блеск и отражательную способность (тускнеют) из-за образования пленок, состоящих из окислов и основных сульфатов, карбонатов. Для исключения потускнения копий на них наносят хром и блестящие сплавы Ni—P, Ni—B.

Сплавы Ni—P, Ni—B при высоком содержании неметаллического компонента имеют аморфную структуру. Повышенная коррозионная стойкость этих сплавов обусловлена, например, отсутствием границ зерен, дислокаций, микро- и макросегрегаций, которые в кристаллических материалах являются активными очагами коррозионного процесса.

Шероховатость копии со стороны наращивания может играть положительную и отрицательную роль. Положительную функцию шероховатости используют при изготовлении фольгированных материалов, например стеклопластов. Шероховатая поверхность фольги хорошо сцепляется с поверхностью диэлектрика и не отслаивается при эксплуатации в сложных условиях. Поверхность сеток для электробритв должна быть гладкой, иметь малую шероховатость и не раздражать кожу при бритье. Это обеспечивается в процессе наращивания определенными составом электролита и параметрами режима осаждения.

Шероховатая поверхность никеля и меди более подвержена коррозии. Коррозионная стойкость у грубо шлифованной поверхности в несколько раз ниже, чем у тонко шлифованной, и почти в 10 раз ниже, чем у гладкой электрополированной поверхности. Коррозионная стойкость электроосажденных никелевых и медных слоев снижается с увеличением *Ra*.

Влияние микрорельефа поверхности на коррозию определяется: пористостью поверхностного слоя металла, в котором могут задерживаться остатки электролита;

степенью сплошности пассивных пленок на выступающих неровностях по сравнению со сплошностью на гладких участках; скоплением агрессивных компонентов во впадинах.

Пористость нежелательна при изготовлении копии, например фольги, матриц для прессования грампластинок, сосудов для хра-

нения газов под давлением и др. Известна положительная роль пористости при наращивании копий из никеля и меди при изготовлении микросит. При наращивании толстых слоев никеля и меди отмечено образование пустот в больших впадинах (глубина и ширина 50—200 мкм). В процессе эксплуатации под давлением прессования слой металла может прогнуться, что приведет к местным искажениям поверхности пластмассового изделия.

Равномерность осаждения металла при наращивании копии во многих случаях имеет важное значение; от нее зависит продолжительность эксплуатации копии в изделии. Тонкие слои металла могут разрушаться быстрее, чем толстые. Примером может служить копия для пресс-форм.

Рабочие свойства никелевой и медной копии в значительной мере определяются внутренними напряжениями. Если напряжения в осажденных слоях металла велики, то вообще невозможно получить копию или она будет иметь искаженную форму. Правило выбора внутренних напряжений в гальванопластике сформулировано на с. 9. Напряжения должны быть такими, чтобы копия не отделялась от формы в процессе электролиза и не искажалась ее геометрические размеры. Копию искаженной формы трудно вмонтировать в пресс-форму, припаять, приклеить, прикрепить винтами, кольцами, заклепками.

В условиях эксплуатации может нарушаться целостность конструкции из-за расслоения копии и отделения ее от основы. Первое обусловлено прерыванием процесса наращивания; вероятность расслоения возрастает после продолжительного прерывания электролиза. Для того чтобы копия не отделялась от основы, наряду с приклеиванием, припайванием, креплением винтами дополнительно следует предусматривать специальные соединения.

Копия может разрушаться вследствие наводороживания, происходящего как при осаждении, так и при нанесении функциональных покрытий, например хромировании.

Исследованиям содержания водорода в толстых электроосажденных слоях никеля и меди уделено соответствующее внимание. Выявлена корреляция между наводороживанием и свойствами металлов. Тем не менее следует остановиться на вопросах эксплуатации таких изделий и привести примеры негативного влияния наводороживания на физико-механические свойства копии.

Электроосажденные никель, кобальт, железо, медь и хром наряду с водородом содержат и другие газы (см³/г):

	Водород	Другие газы
Никель	0,1—0,58	0,81—2,2
Кобальт	0,7—4,3	1,3—6,4
Железо	2,3—4,3	4,1—5,76
Медь	0,029	0,2—0,28
Хром	1,0—10,0	—

К другим газам относятся пары воды, SO₂, CO₂, N₂. В результате наводороживания могут образоваться гидриды NiH_{0,7} (рент-

геноструктурный анализ, Ю. М. Полукаров; мессбауэровская спектроскопия), $\text{PdH}_{0,5}$ (рентгеноструктурный анализ, К. Моккей), TiH_2 (электронная микроскопия, Г. В. Халдеев), в процессе электрохимического осаждения — CrH , CrH_2 (рентгеноструктурный анализ, З. А. Соловьева), в процессе восстановления меди гипофосфитом (В. И. Михеева) и электролиза — CuH . В процессе электролиза могут возникать нестехиометрические гидриды FeH_x , CoH_x (М. М. Антонова). Объем хромовых покрытий в процессе разложения гидрида хрома уменьшается на 16 %, в связи с чем образуются трещины (П. С. Мельников).

Приведенные экспериментальные данные в значительной степени подтверждают теорию водородного охрупчивания, основанную на разрушении металлов в присутствии гидридов.

Предполагают, что водород уменьшает когезию металлической решетки. У вершины трещины, в наиболее напряженной области, это воздействие сказывается особенно сильно.

Водород способен накапливаться на границах между матрицей и включениями, если они некогерентны. Наличие водорода может уменьшить прочность этой границы, облегчая зарождение трещин. Водород накапливается во внутренних полостях и трещинах; давление газа в них облегчает разрушение. Накопление водорода в этих местах, по современным представлениям, происходит вследствие его переноса дислокациями.

Для электроосажденных слоев никеля и сплавов на его основе характерны все перечисленные причины воздействия водорода на их прочность.

Можно привести ряд примеров прямого воздействия наводороживания на копию.

Сильное наводороживание никелевой копии происходит после растворения алюминиевой формы в растворах кислот и щелочей. Копия становится настолько хрупкой, что не выдерживает даже небольших деформаций. Пластические свойства никелевой (или из сплава Ni-Co , Ni-Fe , Ni-Mn) копии можно восстановить термообработкой при температуре 400—600 °C в течение 1 ч в вакууме или в атмосфере аргона.

Охрупчивание поверхностного слоя хромированной никелевой копии наблюдали в местах четко обозначенных перегибов даже на небольшой угол (5—10°). Охрупчивание приводит к появлению микротрещин, которые увеличиваются и постепенно раскрываются в процессе эксплуатации копии. При знакопеременных нагрузках процесс развивается.

Значительное наводороживание никеля может происходить в процессе наращивания в электролитах с $\text{pH} < 2$. Копии, полученные в этих условиях, могут подвергаться разрушению при штамповке, при воздействии сжимающих или растягивающих нагрузок. Охрупчивания можно ожидать при наращивании адгезионного слоя никеля на коррозионно-стойкие стали из сильно кислых хлоридных электролитов никелирования. Наводорожива-

нию подвергается и сама сталь. На адгезионный слой в последующем электролитически наносят медь или никель. В процессе эксплуатации по этому слою возможно расслоение.

Копии изготавливают из легированных материалов, например, никеля, легированного серой, фосфором, бором, кремнием, марганцем. Почти всегда в электроосажденном никеле содержится углерод. Медь может быть легирована серой (блестящая медь), углеродом, никелем.

Как было показано, никель, полученный из сульфаминовокислых электролитов, всегда содержит 0,005—0,01 % серы. Этого количества достаточно, чтобы на 10—20 % уменьшилась пластичность и увеличились некоторые другие физико-механические характеристики.

Межкристаллитное разрушение никеля и его сплавов при повышенных температурах может быть обусловлено сегрегацией серы. Отрицательное влияние серы исключают легированием марганцем, после чего никель менее подвержен разрушению при высоких температурах.

Включение бора и фосфора в никелевые слои вызывает их охрупчивание. Включение кремния приводит к увеличению физико-механических свойств никеля и меди; при равных содержаниях кремния, серы и фосфора охрупчивание, например никеля, проявляется в меньшей степени.

Электролитическая медь, легированная серой и углеродом, более склонна к межкристаллитному разрушению, чем чистая металлургическая медь.

Никель, содержащий по 0,005—1,0 % серы, фосфора, бора, кремния и углерода, и медь, содержащая по 0,01—0,1 % серы и фосфора, имеют слабо нарушенную кристаллическую структуру и большую склонность к коррозионному разрушению в атмосфере, в растворах кислот, щелочей и солей по сравнению с чистыми металлами. Следует напомнить, что для успешной работы никелевых и медных анодов они должны включать в небольших количествах соответственно серу и фосфор.

Перспективное направление в гальванопластике — изготовление многослойных копий, состоящих, например: из пластичного непластичного металлов; из твердого и нетвердого металлов; из металла и диэлектрика.

Возможно получать материалы, обладающие комплексом свойств: твердая поверхность и пластичная основа — сочетание пластичной меди с твердым никелем, сплавами Ni-P , Ni-B , Ni-Si , Co-W , Ni-W ; металлическая основа и расположенные внутри нее ити, например из вольфрама, нихрома и др.; нити могут быть и неметаллическими (из нейлона, капрона, шелка и др.); коррозионно-стойкий металл и некоррозионно-стойкая основа.

Известно использование сочетаний: медь — блестящий никель, никель — блестящий хром, железо — блестящий никель, медь — неметаллическое волокно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что мировые материальные ресурсы не безграничны. Экономия сырья и производимой энергии необходима по социальным причинам. Нельзя изготавливать изделия с большими затратами, если их можно снизить в несколько раз, воспользовавшись технологией гальванопластики. Гальванопластика превратится в мощную производительную силу, когда ее продукция станет массовой. В настоящее время номенклатура изделий массового производства невелика.

Несомненно, гальванопластика со своими возможностями изготовления, с одной стороны уникальных, с другой — массовых изделий — весьма перспективная технология. Развитие гальванопластики связано с достижениями химии, электрохимии, гальванотехники, материаловедения, электротехники и зависит от подготовки специалистов. Разработку крупного проекта с использованием технологии гальванопластики может выполнить технически и экономически подготовленный специалист, способный проявить инициативу, настойчивость и в то же время критически оценить результаты известных работ.

В книге обсуждены с разной степенью полноты технологические аспекты, составляющие основу гальванопластики, простые и сложные задачи.

В будущем потребуются новые материалы, полученные электроосаждением, которые будут эксплуатироваться, может быть, в необычных для настоящего времени коррозионных средах, включающих жидкие металлы, расплавы, неводные электролиты и жидкости, широкую номенклатуру газов. Большое распространение получит изготовление копий для рабочей поверхности прессформ, используемых для переработки пластмасс, нередко с абразивными наполнителями. Возникнут проблемы комплексных процессов разрушения металла копии, часто основанных на явлениях изнашивания, кавитации, фреттинга, поэтому необходимо применять новейшие достижения науки о коррозии.

Будут учтены успехи гальванотехники последних лет:

новые сплавы, например металлов группы железа с вольфрамом, молибденом, рением, марганцем, фосфором, бором, кремнием; технология электроосаждения многослойных и армированных толстых осадков;

электроосаждение равномерных по толщине слоев металлов и сплавов с применением экранов;

интенсивные способы электроосаждения металлов и сплавов (использование новых видов гальванического оборудования, анодных материалов, средств автоматизации и контроля, устройств для очистки, охлаждения и нагревания электролитов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артамонова Е. В., Левит М. Л., Цветков И. В. Применение метода электролитического катодного формования // Обзор. М.: НИИМаш, 1984. 52 с. (Сер. С-6-3. Технологии металлообрабатывающего производства).
2. Байкалов А. К., Сукеник И. Л. Алмазный правящий инструмент на гальванической связке. Киев: Наукова думка, 1976. 204 с.
3. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
4. Блестящие электролитические покрытия. Под ред. Ю. Ю. Матулиса. Вильнюс: Минтис, 1969. 613 с.
5. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 16. 329 с.
6. Бондарь В. В., Гринина В. В. Электроосаждение двойных сплавов кобальта, железа, никеля с другими элементами // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 12. С. 216—269.
7. Брайман Б. М. Опыт и перспективы использования в отрасли гальванопластики для изготовления технологической оснастки // Обзор. М.: ЦНИИТЭИ-легпищемаш. 1984. 68 с.
8. Ваграмян А. Т., Жамагорцянц М. А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука, 1969. 199 с.
9. Вячеславов П. М., Воляник Г. А. Электролитическое формование. Л.: Машиностроение, 1979. 198 с.
10. Гальванопластика в промышленности. М.: МДНТП, 1976. 148 с.
11. Гальванопластика в промышленности. М.: МДНТП, 1981. 118 с.
12. Гальванопластика в промышленности. М.: МДНТП, 1985. 148 с.
13. Гальванотехника благородных и редких металлов / П. М. Вячеславов, С. Я. Грилихес, Г. К. Буркат, Е. Г. Круглова. Л.: Машиностроение, 1970. 248 с.
14. Гальдикене О. К., Каргаулене А. Б. О катодных процессах, происходящих при электроосаждении никеля из сульфаматных электролитов // Тр. АН Лит. ССР, 1972, серия Б, № 3 (70). С. 73—86.
15. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: АН СССР, 1960. 208 с.
16. Горбунова К. М. Осаждение металлических покрытий химическим восстановлением / ЖВХО, 1980. Т. 25, № 2. С. 175—188.
17. Горбунова К. М., Полукаров Ю. М. Электроосаждение сплавов // Итоги науки. Электрохимия. Электроосаждение металлов и сплавов. М.: ВИНТИ, 1966. Т. 1. С. 59—113.
18. Дасонн М. А., Пальмская И. Я. Оборудование цехов электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1979. 287 с.
19. Езикаян А. Я. Исследование и разработка электрохимического способа нанесения покрытий сплавами никель—бор и кобальт—бор. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Новочеркасск: НПИ, 1976. 21 с.
20. Есипенко М. М., Молчадский А. М., Мурзин Н. К. Гальванопластическое изготовление волноводных узлов с последующей опрессовкой или заливкой пластмассой // Вопросы радиоэлектроники. Измерительная техника. 1963, вып. 4. С. 187—216.
21. Инженерная гальванотехника в приборостроении. Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
22. Каган Р. Я., Садаков Г. А. Исследование тартратных растворов химического медиения // Защита металлов, 1972. Т. 8, вып. 1. С. 90—92.

23. Казначей Б. Я. Гальванопластика в промышленности. М.: Росгизмест-пром. 1955. 174 с.
24. Казначей Б. Я. Гальванопластическое изготовление изделий и инструментов//ЖВХО, 1980. Т. 25, № 2. С. 192—202.
25. Казначей Б. Я., Рождественская А. К. Электроосаждение сплава никель—железо из сульфаминового электролита//Труды ВНИИТР. 1966. Вып. 4 (14) С. 164—171.
26. Коровин Н. В. Гидразин. М.: Химия, 1980. 272 с.
27. Кузнецова Е. В. Исследование процесса электроосаждения никеля, кобальта и меди в присутствии кремнийорганических соединений. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, Пермь, ПГУ, 1982. 21 с.
28. Матулис Ю. Ю., Реклите В. В. Влияние некоторых органических добавок на наводороживание никелевых электроосадков//Труды АН Лит. ССР, 1969, серия Б, № 2 (53). С. 11—19.
29. Нанесение металлических покрытий с помощью боросодержащих восстановителей/К. М. Горбунова, М. В. Иванов, М. М. Мельникова, А. А. Никифорова//Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 5. М.: ВИНТИ, 1970. С. 112—165.
30. Непрерывная металлизация гибкой ленты из полиэтилентерефталата/М. А. Шувалова, А. В. Минеева, Б. Я. Казначей, Е. В. Петров//Электролитическое осаждение сплавов. Л.: ЛДНТП, 1968. Ч. 1. С. 77—81.
31. Одноралов Н. В. Гальванотехника в декоративном искусстве. М.: Искусство, 1952. 208 с.
32. Паярскеде Д. С., Вальсюнас А. И. Наводороживание сплава никель—железо, осаждаемого из сульфаминово-хлоридных электролитов//Исследование в области осаждения металлов. Вильнюс: АН Лит. ССР, 1979. С. 148—152.
33. Полукаров Ю. М., Семенова З. В. Структура и механические свойства осадков никеля, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ//Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 7, С. 1153—1157.
34. Полукаров Ю. М., Семенова З. В., Монсеев В. П. О состоянии серы в осадках никеля, полученных в присутствии серосодержащих добавок//Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 7. С. 1157—1160.
35. Полукаров Ю. М., Семенова З. В. Микроструктура никелевых покрытий по данным гармонического анализа рентгеновских отражений. О состоянии водорода в электроосажденных слоях никели по данным магнитных и рентгенографических исследований//Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. М.: Наука, 1969. С. 39—47, 73—77.
36. Полукаров Ю. М. Образование дефектов кристаллической решетки в электроосажденных металлах//Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1968. С. 72—113.
37. Попилов Л. Я. Гальванопластика. М.—Л.: Машгиз, 1961. 64 с.
38. Попов В. И., Вахидов Р. С. Влияние концентрации гипофосфита и pH на периодические колебания потенциала катода при электроосаждении никель-фосфорных сплавов//Труды УАИ, 1974, вып. 65, С. 18—24.
39. Ротинян А. Л., Молоткова Е. Н., Дашелович О. М. Связь между катодной поляризацией и кристаллической структурой гальванического сплава железо—кобальт//Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, т. 4, С. 49—51.
40. Садаков Г. А., Семенчук О. В., Филимонов Ю. А. Технологии гальванопластики. Справочное пособие. М.: Машиностроение, 1979. 160 с.
41. Садаков Г. А., Бурыйгина Э. Х., Полукарова Ю. М. Влияние концентрации сульфаминовокислого никеля на некоторые электрохимические характеристики процесса никелирования и свойства никелевых отложений//Электрохимия, 1974, т. 10, вып. 4. С. 634—638.
42. Садаков Г. А., Мазин А. А. Электроосаждение сплавов Ni—Co, Ni—Fe, Co—Fe из сульфаминовокислых электролитов. Их структура и свойства//Гальванопластика в промышленности. М.: МДНТП, 1981. С. 31—41.
43. Садаков Г. А., Геворкян Г. Х. Электроосаждение никель-фосфорных сплавов и некоторые их свойства//Электрохимия, 1977, т. 13, вып. 12. С. 1897 (деп. № 2448—77).

44. Садаков Г. А., Езикаян А. Я., Кукоз Ф. И. Механизм образования сплавов Ni—В из сульфаминовокислых электролитов, содержащих карборан-ион ($C_2B_5H_{12}$)//Электрохимия, 1980, т. 16, вып. 12. С. 1837.
45. Структура и физико-механические свойства никелевых слоев, полученных из сульфаминового электролита при различных плотностях тока/З. В. Семенова, Г. А. Садаков, Э. Х. Бурыйгина, Ю. М. Полукаров//Электрохимия, 1977. Т. 13, вып. 10. С. 1547—1550.
46. Структура и физико-механические свойства электроосажденных сплавов железо—кобальт/С. А. Армянков, С. Д. Виткова, З. В. Семенова, Ю. М. Полукаров//Электрохимия, 1977. Т. 13, № 3. С. 418—421.
47. Сутягина А. А., Горбунова К. М. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии поверхностно-активных добавок, содержащих серу. Ч. II. Влияние условий электролиза на количество примесей в осадках никеля и определяемые ими свойства//ЖФХ, 1961. Т. 35, № 11. С. 2514—2523.
48. Сутягина А. А. К вопросу о механизме включения серы в гальванические осадки//ДАН СССР, 1960. Т. 131, № 1. С. 133—136.
49. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования/К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, Г. А. Садаков, В. П. Монсеев, М. В. Иванов. М.: Наука, 1974. 220 с.
50. Хейфец В. Л., Грань Т. В. Электролиз никели. М.: Металлургия, 1975. 334 с.
51. Шалкаускас М. И., Вашкялис А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1972. 168 с.
52. Шульгин В. Г. Распределение тока и повышение равномерности осаждения металлов в гальванотехнике и гальванопластике. Л.: ЛДНТП, 1983. 32 с.
53. Электроосаждение сплавов Co—Fe из сульфаминовокислых электролитов, их структура и свойства/Г. А. Садаков, А. А. Мазин, В. В. Гордиенко, О. В. Урин, Р. Г. Головчанская//Электрохимия, 1981. Т. 17, вып. 12. С. 1811—1815.
54. Электроосаждение сплавов Ni—Fe из сульфаминовокислых электролитов, структура и свойства/Г. А. Садаков, А. А. Мазин, В. В. Гордиенко, В. В. Ковалев, Н. Т. Кулрявцев//ЖПХ, 1980. Т. 53, № 9. С. 2038—2042.
55. Barrett R. C. Plating of nickel, cobalt, iron and cadmium from sulfamate solutions//Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc. 1960, v. 47. P. 170—175.
56. Belt K. C., Grossley L. A., Watson S. A. Nickel-cobalt alloy deposits from concentrated sulfamate electrolyte//Trans. Inst. Metal Finish, 1970, v. 48, N. 4. P. 133—138.
57. Benninghoff Hanns. Wirtschaftliches Galvanoformen mit Nickel-Kobalt//Metall (W—Berlin), 1979, B. 33, N. 3. S. 295—296.
58. Brenner A. Electrodeposition of alloy. New-York — London, 1963.
59. Dini J. W., Johnson H. R. Techniques for quantitatively measuring adhesion of coatings//Metal Finish, 1977, v. 75, N 3. P. 42.
60. Dini J. W., Johnson H. R., West L. A. On the high temperature ductility properties of electrodeposited sulfamate nickel//Plat. and Surface Finish. 1978, v. 65, N. 2. P. 36—40.
61. Eldicott D. W., Knapp J. R. Electrodeposition of nickel—cobalt alloy: operating variables and physical properties of the deposits//Plating, 1966, v. 53, N. 2. p. 43—60.
62. Electrodeposition of iron from sulfamic acid baths. VII Codeposition of nickel and iron from sulfamic acid baths. H. Ueno, S. Takagi, T. Shimizu, S. Miwa, T. Hayashi//Kinzoku Hyomen Gijutsu, 1972, v. 23, N. 6. P. 316—319; 1973, v. 24, N. 2. P. 62—66; 1973, v. 24, N. 7. P. 364—368.
63. Greene A. F. Anodic oxidation Products in Nickel sulfamate solutions//Plating, 1968, v. 55, N. 6. P. 594—599.
64. Hammond R. A. F. Nickel plating from sulfamate solution//J. Metal Finishing, 1970, v. 16, N. 186. P. 169; N 187. P. 205; N 188. P. 234; N 189. P. 276.
65. Hayashi T., Ueno H., Takagi S. Electrodeposition of iron from sulfamic acid baths//Kinzoku Hyomen Gijutsu, 1966, v. 17, N. 6. P. 219—224; 1970, v. 21, N. 5. P. 253—258; 1971, v. 22, N. 9. P. 575—579; 1972, v. 23, N. 2. P. 72—76; 1972, v. 23, N. 4. P. 186—191; 1972, v. 23, N. 5. P. 252—257.

66. Jacobson B. E., Sliwa J. W. Structure and mechanical properties of electrodeposited nickel//Plat. and Surface Finish, 1979, v. 66, N. 9. P. 42—47.
67. Keingenmaier O. J. The effect of anode efficiency on the Stability of Nickel Sulfamate Solutions//Plating, 1965, v. 52, N. 11. P. 1138—1141.
68. Knapp B. B. Notes on Nickel plating from sulfamate solutions//Plating, 1971, v. 58, N. 12. P. 1187—1193.
69. Lee G. M. C., Jones W. J. D. The effects of internal stresses in electrodeposited nickel and nickel-cobalt, alloys on the fatigue properties of mild steel//Trans. Inst. Metal Finish, 1976, v. 54, N. 4. P. 197—202.
70. Lee G. M. C., Jones W. J. D. The electrodeposition of nickel and nickel-cobalt alloys by the Ni-speed concentrated nickel sulphamate method//Trans. Inst. Metal. Finish, 1977, v. 55, N. 2. P. 70—72.
71. Mc Farlen W. T. An evaluation of electroformed nickel-cobalt alloy deposits//Plating, 1970, v. 57, N. 1. P. 46—50.
72. Mirra S. S., Rama Char T. L. Electrodeposition of iron — cobalt alloys from sulfamate bath//Plating, 1964, v. 51, N. 5. P. 423—428.
73. Poulignen J. Contribution à l'étude des dépôts électrolytiques de nickel//Metaux, 1968, t. 43, N. 519. P. 408—415.
74. Safranek W. H. The properties of electrodeposited metals and alloys. A Handbook, e. a. Amer. Elsevier Publ. Co., 1974. 518 p.
75. Sample C. J., Knapp B. B. Physical and mechanical properties of electroformed nickel at elevated and sub-zero temperatures//In: Symposium on electroforming American Society for testing and materials. Philadelphia, 1962. P. 32—42.
76. Spiro P. Electroforming. Robert Draper LTN Teddington, 1971. 335 p.
77. Symposium on sulfamic acid and its electrometallurgical applications. Milan. Editio dalla Associazione Italiana di Metallurgia, 1966. 510 p.
78. Symposium on electroforming-application, uses and properties of electroforming metals//ASTM, 1962. 318 p.
79. Venkatachalam S., Rama Char T. L. Electrodeposition of cobalt from the sulfamate bath//Plating, 1963, v. 61, N. 3. P. 62—67.
80. Walter R. J. Composition control and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloys//Plat. and Surface Finish, 1980, v. 67, N. 7. P. 46—50.
81. Wearmonth W. R., Belt K. C. Electromage avec du nickel resistant à la chaleur durci en soufre//Oberfläche Surface, 1980, v. 21, N. 12. P. 293—297.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Принятые обозначения	5
Глава 1. Основные положения гальванопластики	6
Глава 2. Формы (материалы и конструирование)	11
Глава 3. Модифицирование поверхности форм	33
3.1. Подготовка поверхности форм	33
3.2. Разделительные слои	36
3.3. Электропроводные слои	38
Глава 4. Электролитическое осаждение металлов	70
4.1. Физико-химические свойства электролитов	70
4.2. Электролитическое осаждение никеля, кобальта, железа	75
4.3. Электролитическое осаждение меди	144
4.4. Электролитическое осаждение золота и серебра	155
Глава 5. Электролитическое осаждение сплавов	159
5.1. Электролитическое осаждение сплава никель—кобальт	159
5.2. Электролитическое осаждение сплава никель—железо	177
5.3. Электролитическое осаждение сплава кобальт—железо	186
5.4. Электролитическое осаждение сплавов никель—марганец, никель—кобальт—марганец	193
5.5. Электролитическое осаждение сплавов, содержащих фосфор, бор, кремний и вольфрам	199
5.6. Механизм образования сплавов с элементами, восстанавливающимися из аниона	212
Глава 6. Оборудование цеха гальванопластики	215
Глава 7. Технический контроль в промышленной гальванопластике	232
7.1. Контроль рабочего состояния электролитов	232
7.2. Очистка электролитов от примесей	235
7.3. Контроль качества форм и копий	249
7.4. Виды дефектов форм и копий	251
Глава 8. Промышленное применение технологии гальванопластики	254
Глава 9. Проблемы коррозии и разрушения в гальванопластике	273
Заключение	280
Список литературы	281